

JULIANA IETKA KRAINSKI

**Características Elétricas de Filmes de PECPE
e Estudo sobre o PPV nas Técnicas de
Deposições por Centrifugação e
Langmuir-Blodgett.**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física, do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Ivo A. Hümmelgen

CURITIBA

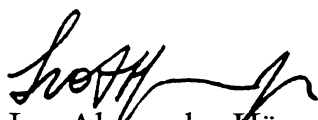
2000


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA


TERMO DE ACEITAÇÃO

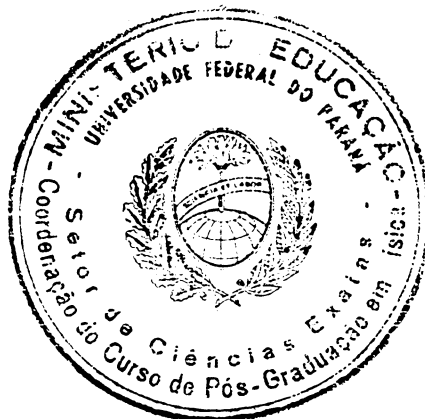
Os abaixo-assinados, membros da banca examinadora de Mestrado da estudante Juliana Iéteka krainski, consideram aprovada a redação final da dissertação de Mestrado cujo título é “CARACETRÍSTICAS ELÉTRICAS DE FILMES PECPE E ESTUDO SOBRE O PPV NAS TÉCNICAS DE DEPOSIÇÕES POR CENTRIFUGAÇÃO E LANGMUIR-BLODGEFF”.

Curitiba, 16 de janeiro de 2001


Prof. Ivo Alexandre Hümmelgen
(Orientador Presidente)


Prof. Francisco Carlos Nart
(IQSC-USP)


Prof. Milton Massumi Fugimoto
(UFPR)



Índice

1. Apresentação	02
2. Introdução	04
2.1 Polímeros Conjugados	08
2.2 Poli(p-fenileno vinileno) PPV	12
2.3 Poli(estireno-co-(p-(etilbenilmetoxi)estireno)) PECPE	13
2.4 Mecanismos de injeção de carga em interfaces metal/polímero	14
2.4.1 Carga Espacial	16
2.4.2 Tunelamento ou Emissão de Campo	20
3. Parte Experimental	23
3.1 Construção da amostra e medida elétrica	23
4. Resultados	30
4.1 Resultados do Polímero PECPE	32
4.2 Resultados do Polímero PPV	47
5. Discussão	58
5.1 Degradação	58
5.2 Discussão sobre o PECPE	61
5.2.1 Resultados para os dispositivos Al/PECPE/Al e TO/PECPE/Al	61
5.2.2 Resultados para os dispositivos Au/PECPE/Al, Cr/PECPE/Al em temperatura ambiente e a uma temperatura de 95 K	62
5.2.3 Resultados para o dispositivo Ni/PECPE/Pd	64

5.3	Discussão sobre o PPV pela técnica de deposição LB	65
5.3.1	Resultados para os dispositivos Al/PPV/Al e Cr/PPV/Al	67
5.4	Discussão sobre o PPV pela técnica de deposição por centrifugação	68
5.4.1	Resultados para o dispositivo Cr/PPV/Al	68
5.4.2	Resultados para o dispositivo Au/PPV/Al	69
6.	Conclusão	71
7.	Trabalhos Futuros	73
8.	Referências Bibliográficas	74
-	Apêndice A	76
-	Agradecimentos	84
9.	Índice de Figuras	86
10.	Índice de Tabelas	93

Abstract

In this dissertation, poly[estirene-co-(p-estilbenylmetoxy)estirene] (PECPE) polymer films fabricated using the spin coating technique and, as a complement, poly(p-fenylene-vinylene) (PPV) polymer films using the Langmuir-Blodgett (LB) and the spin coating techniques are studied focusing their electrical characteristics.

This work may be divided into to versants:

- i) the fabrication of PECPE films by spin coating deposition to obtain the electrical characteristics and to observe its use in the fabrication of optoeletronic devices;
- ii) the fabrication of PPV using two differents techniques for verification of the characteristics and comparison of the results.

For the investigation of the polymer and the metal interfaces, charge transport measurements are used. The investigated interfaces are the PPV/aluminium and PPV/chrome fabricated using the LB technique, and the PPV/gold and PPV/chrome fabricated by spin coating. The electrodes used for the investigation of the PECPE were aluminium, chrome, gold and tin oxide (TO) synthesized by the Group of Organic Optoeletronic Devices from Universidade Federal do Paraná. The deposition studied in this PECPE polymer was made using the spin coating technique.

The current versus voltage analysis and the comparison with the charge conduction mechanism allow the obtention of the main electrical characteristics of the polymer.

RESUMO

Nessa dissertação, são estudados filmes de polímeros, enfocando as características elétricas de filmes feitos pela técnica de centrifugação (“Spin-Coating”) do polímero poli [estireno-co-(p-estilbenilmetoxi) estireno)] PECPE e como complemento, o estudo do poli (p-fenileno vinileno) PPV, com deposição feita pela técnica de Lagmuir-Blodgett (LB) e também a técnica de centrifugação. O trabalho pode ser basicamente dividido em duas vertentes:

- i) a confecção de filmes de PECPE por deposição pela técnica de centrifugação para obtermos as características elétricas e observar a utilização na construção de dispositivos optoeletrônicos;
- ii) a confecção de filmes de PPV em duas técnicas diferentes, para a verificação das características elétricas e comparação dos resultados já existentes na literatura.

Utilizam-se medidas de transporte de carga para investigar a interface entre polímeros e metais. São investigados o PPV com interfaces em alumínio e cromo na técnica LB, ouro e cromo na técnica de centrifugação. A investigação do PECPE utiliza como eletrodos o alumínio, cromo, ouro e óxido de estanho (TO), o qual foi sintetizado pelo próprio Grupo de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos da Universidade Federal do Paraná. A deposição estudada neste polímero PECPE, foi feita apenas pela técnica de centrifugação.

A análise de medidas de corrente por tensão e a comparação com os mecanismos de condução de cargas permite obter as principais características elétricas dos polímeros.

1. APRESENTAÇÃO

Os materiais orgânicos têm despertado imenso interesse pela riqueza de propriedades elétricas e óticas que podem apresentar, levando à criação de um grande número de novas linhas de pesquisa interdisciplinar. A natureza multidisciplinar está presente na produção de novos materiais e em suas possíveis aplicações, áreas de caráter eminentemente tecnológico, e também no estudo das propriedades fundamentais dos novos materiais. Dentre os materiais orgânicos, os polímeros têm se destacado pela possibilidade de aliar processabilidade às propriedades interessantes para aplicação.

Os polímeros conjugados evidenciam-se como materiais portadores de um conjunto de propriedades que os torna altamente promissores para o uso em diodos emissores de luz e fotodetectores orgânicos. Faz-se uma descrição das características físicas dessa classe de polímeros mais adiante.

Devido à flexibilidade mecânica dos materiais poliméricos pode-se processá-los com relativa facilidade utilizando processos pouco dispendiosos. Essas características associadas ao fato de que os polímeros podem se tornar condutores elétricos [1] e mais recentemente, de que polímeros conjugados podem constituir a camada ativa de diodos emissores de luz (LEDs) [2], desencadeou uma atividade de pesquisa muito intensa nessa classe de materiais, objeto da presente dissertação.

Diversos tipos de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos utilizando polímeros conjugados já foram demonstrados, incluindo além de LEDs [2]: transistores[3], optoacopladores[4], fotodiodos[5], triodos[6], reguladores de voltagem[7] e até mesmo lasers[8].

Desde que os polímeros, foram sintetizados e utilizados comercialmente, acontece uma revolução tecnológica, estando quase onipresentes em nosso modo de vida atual. Há pouco mais de duas décadas começou a se desenhar uma nova revolução envolvendo esses materiais. Em 1977 [9] foi descoberto que o poliacetileno dopado podia conduzir bem eletricidade. A revolução tomou um impulso maior, quando em 1990 [2] foi descoberta a eletroluminescência do PPV, esse fato abriu novos caminhos de aplicações para estes polímeros conjugados.

A eletroluminescência (emissão de luz mediante a excitação térmica) permite que sejam confeccionados dispositivos emissores de luz com características semelhantes aos que já existem e estão no mercado, feitos de semicondutores inorgânicos.

As vantagens de se utilizar os novos materiais, começaram a ficar evidentes quando se conseguiu produzir o primeiro dispositivo emissor de luz de cor azul [10], completando o conjunto de cores necessárias para se construir um display para exibir imagens. A possibilidade de processamento, produção em larga escala e baixo custo é outra vantagem. Ainda têm-se a possibilidade de confeccionar dispositivos com grande área ativa[4], o que é impraticável com os dispositivos derivados de semicondutores inorgânicos.

Nessa dissertação são apresentados os estudos das propriedades elétricas de filmes de um novo material, PECPE, e para complementar o trabalho, as propriedades elétricas do PPV por deposições diferentes (LB e centrifugação). Essas investigações permitem verificar a possibilidade do uso potencial nos dispositivos optoeletrônicos.

2. INTRODUÇÃO

Neste capítulo são discutidos os conceitos básicos utilizados neste trabalho, relativos a sua síntese e utilização em dispositivos optoeletrônicos, relativos ao processo de injeção de carga nestes polímeros e modelos teóricos propostos a explicá-la, além da sua utilização para a investigação na interface polímero/metal.

Diversos grupos de pesquisa ao redor do mundo trabalham com polímeros conjugados. Entre os principais se encontram o de Cambridge na Inglaterra, o da Universidade da Califórnia, nos Estados Unidos, o da Universidade de Linköping na Suécia e o da Universidade de Mons-Hainault na Bélgica. Diversas empresas têm grupos próprios ou trabalham em cooperação com alguma universidade. Entre as mais conhecidas podemos destacar a IBM, a Xerox, a Philips e a AT&T (atualmente Lucent Technologies) através dos Laboratórios Bell [11].

Um dos maiores problemas na construção de LEDs está na área ativa, pois a necessidade de uma área maior faz com que apareça muita irregularidade na espessura do polímero depositado. Para contornar isso, estão sendo utilizadas técnicas de deposição alternativas. Vários grupos estudam a deposição por vapor químico, obtendo sucesso com muitos polímeros [12-15].

Um dos objetivos deste trabalho é comparar duas técnicas diferentes, LB e centrifugação, para verificar a melhor técnica que permite atingir a regularidade na espessura de polímeros conjugados. Sabendo que um dos polímeros conjugados mais estudados em relação às propriedades e aplicações é o PPV [poli-(p-fenileno vinileno)] [2], que apresenta uma emissão verde-amarelada [16], é possível analisar outras técnicas de deposição para melhorar os dispositivos.

Para analisar as técnicas citadas, foi utilizado como base a uniformidade no filme com PPV-precursor. O processo de formação de múltiplas camadas, aonde as camadas são sobrepostas umas sobre as outras, de filmes de PPV alternados com diferentes poliânios foi feito pela Profa. Débora Gonçalves no Instituto de Física de S. Carlos, USP.

A técnica LB tem como idéia básica imergir um substrato, ver página 65, com uma primeira deposição metálica, que no caso é o cátodo, em uma piscina de teflon. Como o polímero é solúvel em água, a base da deposição consiste em encher a piscina com água e

depositar o precursor do PPV sobre ela, tornando assim o polímero tratável. A amostra desce perpendicularmente à piscina por um braço mecânico, que é monitorado, pois é indicado por computador quantas imersões são necessárias para se completar o número total de camadas, em tempos iguais e de mesma profundidade. Há duas paredes móveis dentro da piscina, nas extremidades da caixa de teflon, que aos poucos movem-se para o meio dela, aprisionando o precursor do PPV nesta área. Assim, o polímero fica concentrado nesta região da superfície da água. Neste local, o braço mergulha as lamínulas, quantas vezes foi programado. Aos poucos o polímero vai aderindo ao substrato, formando várias camadas que teoricamente possuem aproximadamente a mesma espessura.

Há vários métodos para deposição do polímero, mas em automontagem, as técnicas mais conhecidas são a de Langmuir-Blodgett (LB) e “Self-Assembly” (AS) [17]. A técnica de LB ficou popular por possibilitar a formação de filmes estáveis altamente organizados, dependendo do material que se empregue e da estrutura rigidamente controlada pela deposição de múltiplas camadas com espessura da ordem de nanômetros. Existe a limitação de forma e tamanho para os substratos para os filmes produzidos pela técnica de LB, além de requerer ambientes com alto nível de limpeza (salas limpas) e equipamentos específicos para a produção dos filmes (cubas de Langmuir) tornando o processo relativamente complicado e caro [17].

A técnica de Langmuir nos fornece um controle em nível molecular das propriedades físicas de tais materiais, pois estas influenciam fortemente o processo de adsorção. O uso de diferentes condições de pH, força iônica, concentração, temperatura e solventes, bem como de diferentes substratos, possibilita a fabricação de filmes com diferentes conformações moleculares e as mais diferentes arquiteturas [17].

A utilização de soluções, também deve ser bem discutida, porque as concentrações bem diluídas evitam que os efeitos de aglomeração prejudiquem a qualidade e a reprodutibilidade nas condições de preparo dos filmes. O solvente também é importante na estabilização da solução. O poli(p-fenileno vinileno) (PPV) em sua forma precursora, por exemplo, é fornecido para uso em solução aquosa concentrada que precisa ser diluída para que se obtenha a solução na concentração adequada à produção dos filmes. Neste caso, a água é o solvente do material na técnica de LB, e para a técnica de centrifugação é o etanol.

No segundo polímero estudado, PECPE, o solvente usado é o clorofórmio, o qual produz uma solução que é estável por um longo tempo (em torno de 2 semanas).

Após as soluções serem preparadas é possível que ocorra degradação do polímero com o passar do tempo [18], na presença da umidade e do oxigênio, o que caracteriza uma solução instável, visto que o sistema não atingiria o equilíbrio termodinâmico. Existem estudos que destacam que o PPV deve ser usado de imediato para a fabricação de dispositivos e fazer medidas elétricas logo depois do preparo da solução, pois água como solvente acelera a degradação da concentração do polímero [19]. As condições de preparo e manuseio das soluções são fatores críticos para a caracterização dos filmes, principalmente o modo e o tempo de armazenagem.

O substrato também influencia a adsorção das primeiras camadas do filme de modo peculiar, conforme o tratamento químico a ele aplicado. É verificado que para cadeias de polímero relativamente flexíveis, a espessura e a conformação da camada adsorvida dependem, basicamente, de sua afinidade com o substrato, que regula a repulsão intra-segmental efetiva dos íons distribuídos pela cadeia. Com isso, a camada pode ser menos rugosa e ter uma espessura menor quando a repulsão for baixa, ou caso contrário, ser mais espessa e rugosa devido ao enovelamento das cadeias [17].

Em relação à técnica de centrifugação, podem ser rapidamente produzidos filmes em diferentes substratos, desde que suas superfícies sejam preparadas para a adesão. Em alguns casos, é possível inclusive obter filmes auto-sustentáveis que podem ser destacados dessas superfícies. Estas técnicas não exigem portanto interação atrativa entre o material a ser depositado e os sítios da superfície do substrato.

Em filmes ultrafinos, como os obtidos por LB, esta interação é essencial para garantir a formação de camadas uniformes e permitir a formação das múltiplas camadas, uma vez que a adsorção ocorre pela interação com os sítios da superfície [17]. O novo procedimento de adsorção intermitente pode ter grande impacto em possíveis aplicações da técnica de automontagem, como por exemplo, displays, uma vez que permite potencialmente um controle muito mais sistemático da espessura de cada camada. No entanto, deve ser considerado que os principais problemas deste método, são a obtenção das condições de reprodução de experimento e de filmes uniformes de boa qualidade.

Infelizmente os resultados das medidas elétricas tornaram a fabricação dos filmes por LB questionável, pois deveriam apresentar vantagens em relação aos filmes produzidos por outras técnicas devido à possibilidade de deposição organizada das moléculas [17]. No entanto, é possível que os filmes sejam produzidos a partir de soluções de aglomerados moleculares de PPV, de modo que ao condensá-los na formação da camada, a estrutura macromolecular se assemelha. Uma diferença fundamental entre as técnicas, é que as camadas de filme LB são compactadas para a fase sólida antes de serem transferidos para o substrato, surgindo uma contribuição volumétrica acentuada em relação às outras [17].

A construção de múltiplas camadas foi feita em S. Carlos com o PPV, tendo o objetivo de produzir filmes mais espessos para atender a certas aplicações, como por exemplo, a fabricação de dispositivos optoeletrônicos, ou a caracterização de propriedades volumétricas ou elétricas. Entretanto, filmes ultrafinos podem apresentar propriedades diferentes daquelas que se obteriam em filmes produzidos por espalhamento (“Casting”) ou centrifugação [17]. Essas propriedades são investigadas nessa dissertação, foram produzidos filmes em técnica de centrifugação e LB. Os filmes obtidos pela técnica de LB foram confeccionados no Instituto de Física de São Carlos, como já foi mencionado e os filmes por centrifugação foram produzidos no Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná.

2.1 POLÍMEROS CONJUGADOS

Um polímero é dito conjugado quando tem uma sucessão de ligações duplas intercaladas por ligações simples. Exemplos de polímeros conjugados podem ser vistos na figura 1. A sucessão de ligações simples e duplas, chamada de conjugação pode ser interrompida por um defeito na cadeia polimérica. A distância média, em meros, em que existe uma conjugação, limitada então pelos defeitos, é chamada de comprimento de conjugação [11].

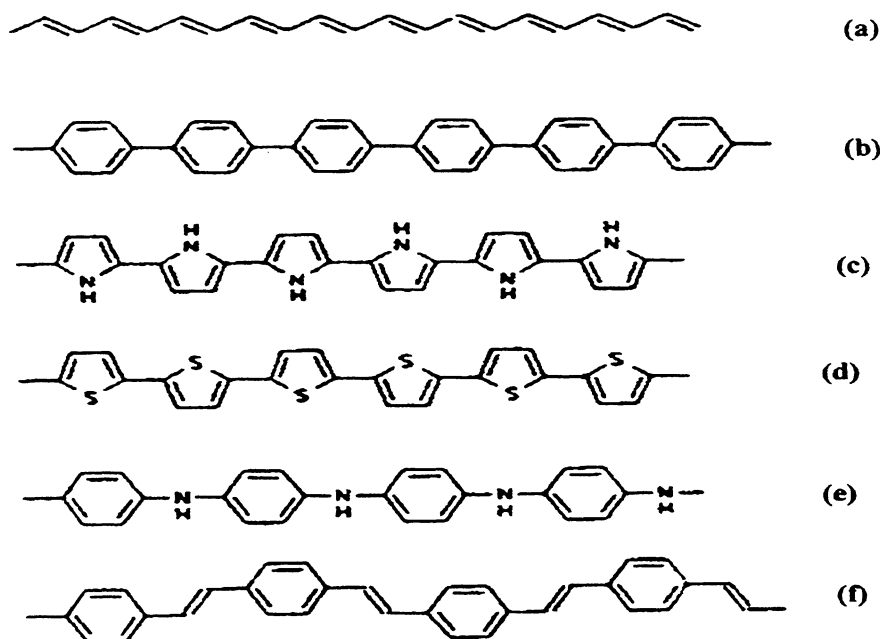


Figura 1- Exemplos de diversos polímeros conjugados: (a) Poliacetileno; (b) Polifenileno; (c) Polipirrol; (d) Politiofeno; (e) Polianilina; (f) Poli-p-(fenileno vinileno)

Nos polímeros conjugados existe alternância de ligações químicas simples (σ) e duplas (π) ao longo da cadeia, sendo que a ligação π é responsável pelas propriedades que tornam esses materiais candidatos potenciais para aplicações em optoeletrônica, pois essas ligações possuem uma pequena superposição de funções de onda [11]. Quando um

polímero conjugado apresenta uma cadeia muito longa, idealmente os orbitais π (ligante) e π^* (anti-ligante) dão origem a bandas de energia, ver figura 2, sendo que a primeira delas possui todos os estados eletrônicos ocupados e a segunda, todos os estados eletrônicos desocupados. Na linguagem da física do estado sólido, estas bandas são chamadas, respectivamente, de bandas de valência e de banda de condução. Mais comum aos químicos é a terminologia HOMO (“highest occupied molecular orbital”) e LUMO (“lowest unoccupied molecular orbital”) que correspondem ao limite superior das bandas de valência e inferior da banda de condução, de forma muito semelhante ao semiconductor inorgânico. A diferença entre a energia de nível LUMO e a energia de nível HOMO é chamada de lacuna de energia (“Gap”) do semiconductor (E_g) [18].

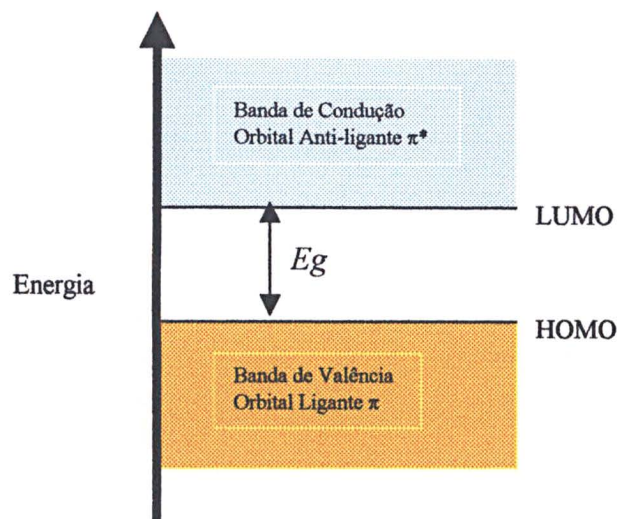


Figura 2 – Estrutura de bandas de um polímero conjugado idealizado.

Quando a luz constituída de fótons de energia maior que E_g incide sobre um material semiconductor, elétrons podem ser retirados da banda de valência e promovidos à banda de condução, caracterizando a absorção desse fóton, ver figura 3. Já um elétron na banda de condução, pode retornar à banda de valência (desde que haja um estado desocupado) através da emissão de um fóton de energia igual a E_g . No caso de muitos polímeros conjugados, essa energia E_g é tal que corresponde a fótons de luz visível, ou seja, esses polímeros têm a capacidade de absorver ou emitir luz visível, despertando por isso grande interesse para aplicações em optoeletrônica [18].

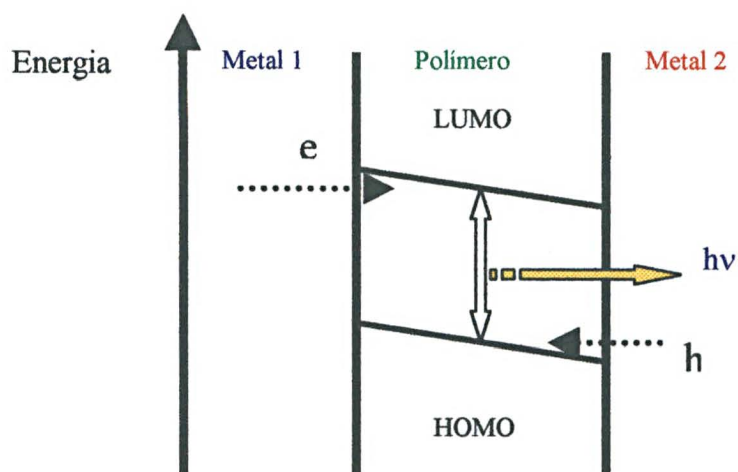


Figura 3 – Estrutura da banda eletrônica de um LED. A eletroluminescência ocorre com o elétron sendo injetado do Metal 1, no nível LUMO do polímero e recombinando com o buraco injetado pelo Metal 2 no nível HOMO do polímero.

Entretanto o comportamento de polímeros conjugados, em alguns pontos, bastante diferente daquele observado em semicondutores inorgânicos. Em polímeros conjugados, a absorção de um fóton transfere um elétron da banda de valência para a banda de condução e na sequência, como isso implica numa redistribuição da densidade eletrônica, ocorre uma relaxação elástica da cadeia (ou segmento da cadeia) polimérica, que corresponde a um forte acoplamento elétron-fônon. Como consequência, se o elétron retornar à banda de valência, o fará de um nível energeticamente mais baixo e emitirá um fóton de energia menor que a daquele absorvido. Por essa razão, picos do espectro de emissão de polímeros conjugados normalmente são deslocados para maiores comprimentos de onda (menores energias), quando comparados aos do espectro de absorção. Essa peculiaridade vem fazendo com que se investigue a aplicação desses materiais na construção de lasers, pois implica que um fóton emitido na cavidade do laser não seja reabsorvido, viabilizando assim a chamada inversão de população, que é responsável pelo fenômeno de emissão estimulada [18].

Como o objetivo desse trabalho é verificar se o polímero, através de suas características elétricas, pode ser usado em dispositivos emissores de luz, deve-se ressaltar que um dispositivo emissor de luz é composto de uma sequência de materiais em que cada um cumpre uma função específica. Inicialmente são necessários eletrodos que farão a

injeção de cargas elétricas. Entre esses eletrodos, na camada ativa, é necessário um material, no qual serão injetadas as cargas que serão recombinadas, produzindo a emissão de luz. Normalmente estes dispositivos, principalmente os inorgânicos, são diodos. Por isso, eles são chamados de diodos emissores de luz (ou “Light Emmiting Diodes” em inglês) e são referenciados por sua sigla em inglês, LEDs [11].

A estrutura usual em que são confeccionados estes LEDs é chamada de sanduíche [21-23]. Esta estrutura é composta por camadas que são superpostas como em um sanduíche, conforme pode ser visto na figura 4. Inicialmente deposita-se um dos eletrodos, em seguida a camada ativa e por último o segundo eletrodo. Foi utilizado o primeiro eletrodo como cátodo e o segundo como ânodo. Normalmente um destes eletrodos é transparente ou semitransparente, para permitir a saída de luz do dispositivo. Porém neste trabalho, o objetivo principal é variar os metais, devido a seus diferentes valores de função trabalho, para verificar a influência na interface polímero/metal no processo de transporte de carga elétrica, e não diretamente a emissão de luz do dispositivo eletrônico.

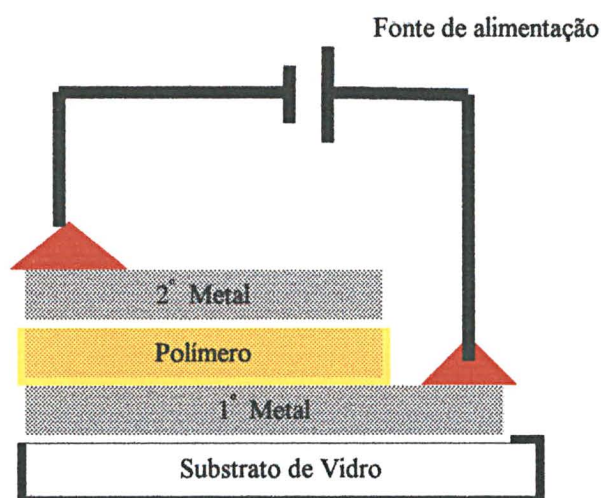


Figura 4 – Estrutura usual de um LED mostrando os eletrodos e a camada polimérica.

2.2 Poli(p-fenileno vinileno) – PPV

O poli(p-fenileno vinileno), PPV, foi o primeiro polímero conjugado a ter a característica eletroluminescente descoberta [10]. É um dos polímeros, junto com seus derivados, mais utilizados na fabricação de LEDs [22,15].

O PPV possui um espectro de emissão centrado em torno do comprimento de onda de 550nm (amarelo) [10]. Logo, os LEDs confeccionados com ele, emitem nesta cor.

O PPV tem a característica de que quando sintetizado se torna intratável, isto é, não é solúvel em nenhum solvente orgânico e não funde, apenas decompõe-se quando aquecido. Portanto, não se pode sintetizar PPV e depois depositá-lo em um dispositivo. Por isto ele normalmente é obtido de um polímero precursor, o qual mediante tratamento térmico se transforma em PPV [2]. O precursor é solúvel e pode então ser depositado em uma superfície que virá a ser um dispositivo. O diagrama na figura 5 mostra a sequência de conversão do precursor em PPV.

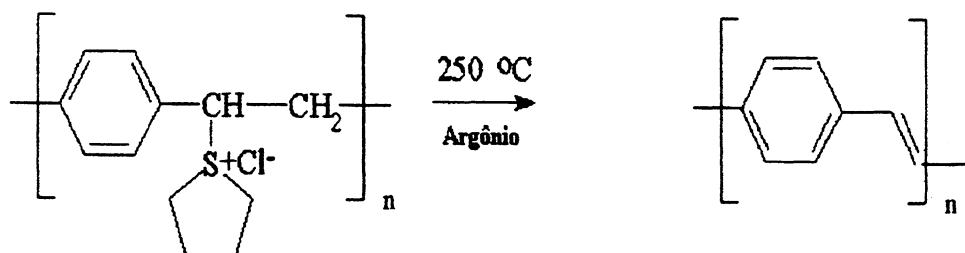


Figura 5 – Diagrama da conversão do precursor em PPV. No lado esquerdo está o precursor e no lado direito está o PPV [13].

Esta etapa de conversão apresenta alguns problemas. Existe a possibilidade da conversão não ser completa e resíduos provenientes do precursor, cloro e compostos de enxofre, permanecerem no filme, provocando defeitos e falha no funcionamento dos dispositivos [17]. Alguns materiais que seriam interessantes para uso em LEDs não suportariam a temperatura de conversão do PPV, restringindo a sua aplicação.

2.3 Poli (estireno-co-(p-(estilbenilmetoxi)estireno)]

Este polímero é um novo derivado fluorescente do poliestireno. Ele não é um polímero conjugado, mas um polímero que apresenta um grupo cromofórico pendente, ligado a cada terceira unidade monomérica da cadeia principal. O PECPE apresenta emissão fluorescente e é o primeiro derivado de estilbeno a demonstrar a emissão em solução a temperatura ambiente. É proposto que a emissão tenha origem da associação de cromóforos no estado fundamental, formando um dímero fluorescente ou um agregado complexo [24]. O espectro de fotoluminescência está em torno de 430 nm, isto é, na região do azul.

O polímero é encontrado em forma sólida e para solubilizá-lo, é utilizado o solvente clorofórmio. A estrutura do polímero é demonstrada na figura 6:

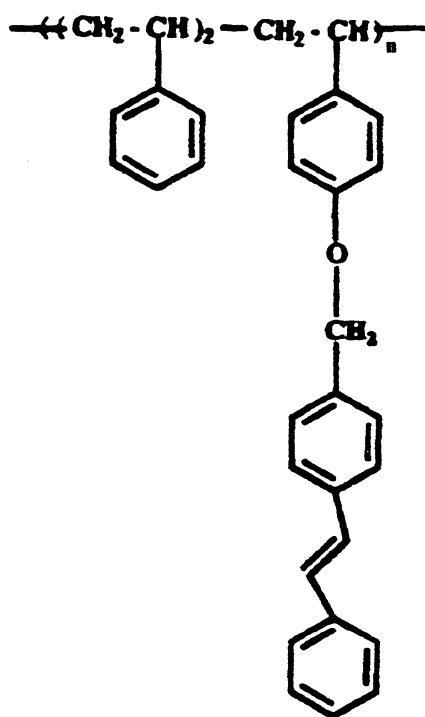
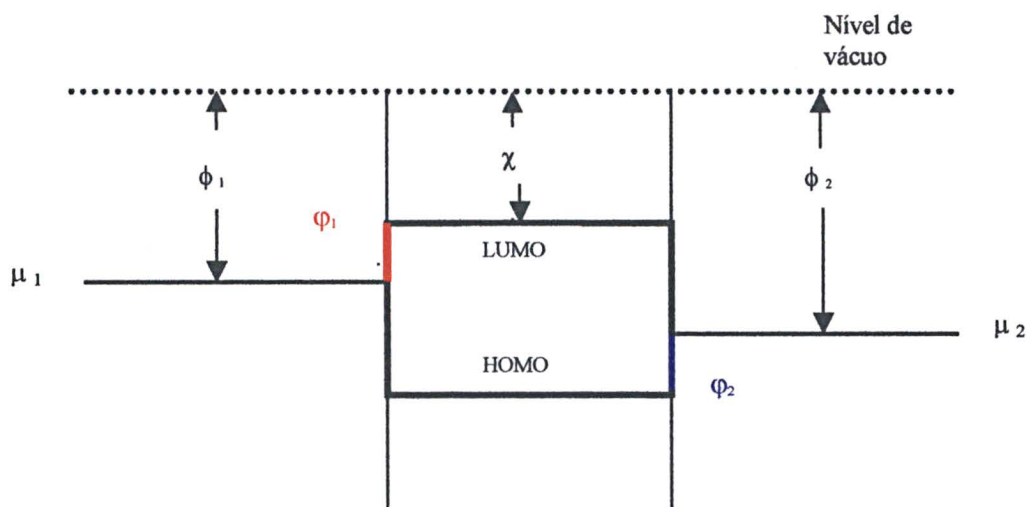


Figura 6 – A estrutura que reporta o polímero poli(estireno-co-(p-(estilbenilmetoxi)-estireno)). Figura retirada da ref. [24]

O polímero PECPE foi cedido pelo Prof. Marcelo Aguiar (Departamento de Química da UFPR) do Grupo de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos.. O objetivo principal deste trabalho é caracterizá-lo eletricamente, para verificar a possibilidade da construção de dispositivos optoeletrônicos com esse polímero, pois a sua emissão está na faixa da cor azul, o que o torna muito interessante.

2.4 Mecanismos de injeção de carga em interfaces metal/polímero

Como já foi mencionado, para que um LED emita luz, é necessário injetar cargas dos eletrodos para dentro do polímero. Um esquema simplificado da estrutura de bandas antes da conexão com os metais pode ser vista na figura 7.



Esquema (a)

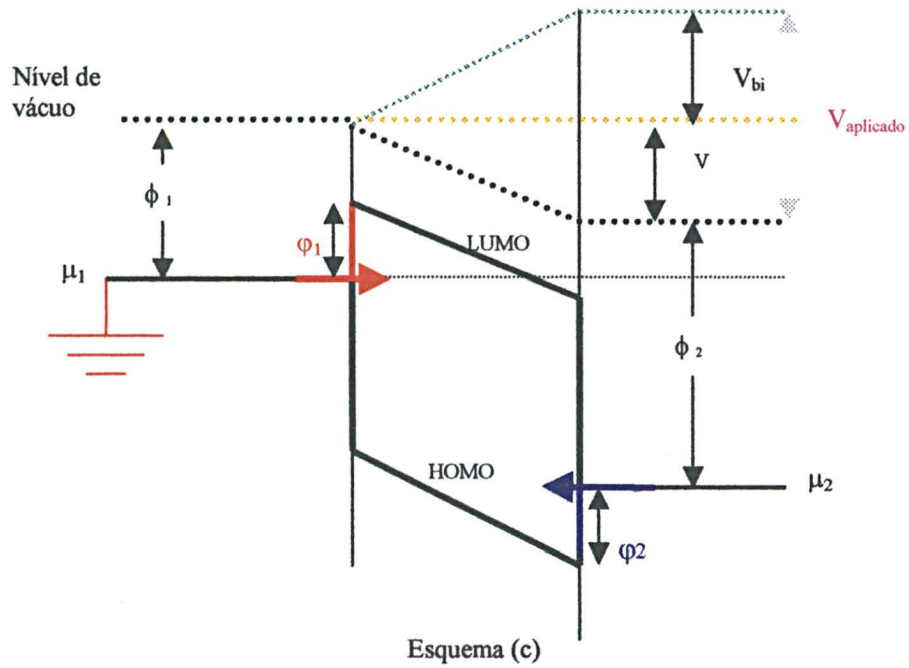
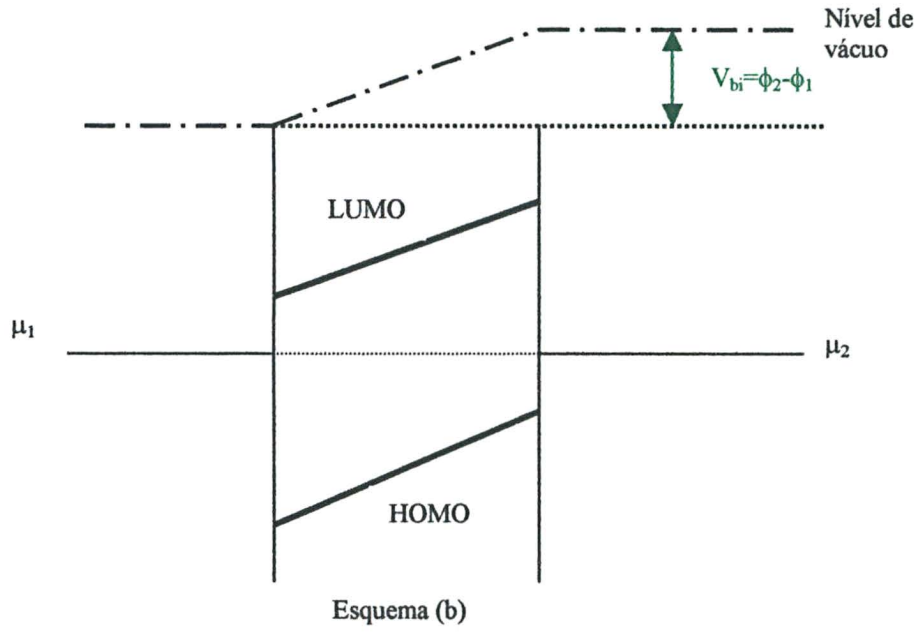


Figura 7 – (a) Esquema simplificado de bandas antes de se realizar o contato entre os metais e o polímero, isto é, para contatos isolados, onde ϕ_i é a função trabalho do metal i , χ é a eletroafinidade do polímero, μ_i é o potencial químico e ϕ_i é a altura de barreira para a injeção de cargas negativas do metal i para o polímero. (b) Esquema simplificado de bandas para uma situação em que ocorre uma transferência de cargas entre metais, V_{bi} é igual a $|\phi_1 - \phi_2|$ e (c) esquema simplificado para a injeção de portadores, isto é, existe uma diferença de potencial entre um eletrodo e outro. A seta em azul e vermelha indicam aonde ocorre a injeção e $V_{aplicado}$ é igual a $V_{bi} \pm V_{aplicado}$, μ_i é o potencial eletroquímico, V é proporcional a $E \cdot d$, aonde E é o campo elétrico interno e d é espessura do filme.

A figura 7 (a) mostra em que posição relativa de energia se encontram a afinidade eletrônica χ , as funções trabalho ϕ_1 e ϕ_2 de cada metal e as alturas de barreira, ϕ_1 e ϕ_2 , respectivas. A figura 7 (b) mostra o que ocorre no momento da transferência de cargas entre os metais e a figura 7 (c) mostra a injeção de cargas, quando se aplica um potencial V entre os eletrodos.

Serão discutidos nesta tese dois mecanismos de transporte e injeção de portadores de carga [25]: **Carga Espacial e Tunelamento ou emissão de campo**

2.4.1 Carga Espacial

A característica e a magnitude dos efeitos da carga espacial são determinados pela presença de estados localizados, os quais podem aprisionar e armazenar a carga.

Por exemplo, se o cátodo emite mais portadores negativos por segundo que o ânodo, a carga espacial estará na forma negativa, a qual criará um campo, que reduzirá a emissão de portadores negativos do cátodo. Então a corrente não é mais controlada pelo eletrodo, isto é, pela injeção de portadores negativos, mas sim pelo volume da camada ativa. Em outras palavras, será controlada pela mobilidade do portador no interior do material.

Admitindo a existência de bandas, a carga espacial ocorre quando o eletrodo é capaz de injetar portadores negativos na banda de Condução e portadores positivos na banda de Valência.

As armadilhas que aprisionam cargas são criadas pelos vários tipos de imperfeições presentes.

Considerando uma diferença de potencial no dispositivo, em regime estacionário, temos que a quantidade de carga que é injetada no polímero é a mesma quantidade que sai dele. Isto pode ser facilmente descrito pela equação da continuidade:

$$\bar{\nabla} \cdot \bar{J} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

como $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \Leftrightarrow \bar{\nabla} \cdot \bar{J} = 0$, temos que $\bar{J} = \text{cte}$, isto é, espacialmente uniforme.

Então a densidade de corrente deve ser escrita como

$$\bar{J} = \rho \cdot \bar{v} \quad (2)$$

Aonde ρ é a densidade de cargas livres e \bar{v} é a velocidade média dos portadores.

$$\begin{aligned} \rho &= q \cdot n \\ \bar{v} &= \mu(\bar{E}) \cdot \bar{E} \end{aligned} \quad (3)$$

onde q é a carga dos portadores, n é o número de portadores por unidade de volume, $\mu(\bar{E})$ é a mobilidade dos portadores e \bar{E} é o campo elétrico. Então

$$\bar{J} = q n \mu(E) \bar{E} \quad (4)$$

Pela Equação da Continuidade, no estado estacionário, a densidade de corrente é constante, mas para que isto seja verdade e admitindo que μ seja independente de \bar{E} , $n\bar{E}$ precisa também ser constante. Para não ocorrer uma variação na densidade da corrente é necessário que a densidade dos portadores n varie juntamente com o campo elétrico E , para fazer com que $\bar{J} = q n \mu(E) \bar{E} = \text{constante}$. Para compreender melhor, segue-se a figura abaixo.

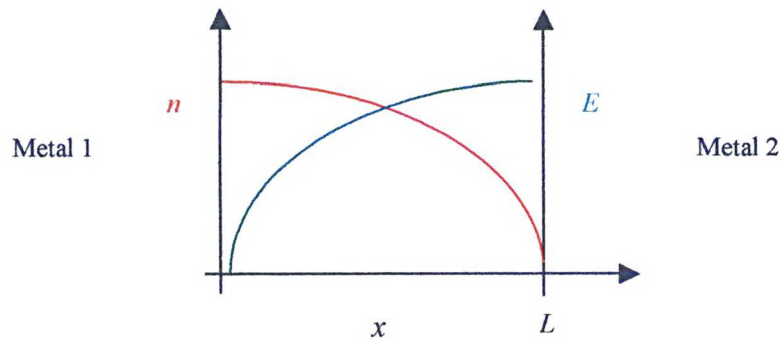


Figura 8 – Curva característica $n(x)$ e $E(x)$, aonde n é a densidade dos portadores, E é o campo elétrico e L é a distância entre os metais.

Para o caso específico de existência de um conjunto singular de armadilhas rasas nos sólidos, estabelecemos nas baixa voltagens, que a condução elétrica é ôhmica e a densidade de corrente é descrita por [26]

$$J = q\mu_{eff}n_0 \frac{V}{d} \quad (5)$$

onde q é a carga elétrica, μ_{eff} é a mobilidade efetiva dos portadores de carga, d é a espessura do filme, V é a tensão aplicada, n_0 é a densidade de cargas livres. Com o crescimento da tensão, a corrente passa ser controlada pela carga espacial. Devido a existência de armadilhas (“traps”), a corrente pode ser expressa como [26] (sendo ε a permeabilidade do polímero)

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \theta \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (6)$$

onde

$$\theta = \frac{p}{p + p_t} \quad \text{ou} \quad \theta = \frac{n}{n + n_t} \quad (7)$$

para elétrons e buracos, respectivamente. n é a densidade de elétrons livres, n_t é a densidade de portadores negativos presos nas armadilhas, p é a densidade de buracos livres e p_t é a densidade de portadores positivos presos nas armadilhas. Neste caso, $\theta\mu \equiv \mu_{eff}$ (μ é a mobilidade do portador de carga livre).

O mecanismo limitante de condução de cargas tem fortes evidências encontradas nos portadores positivos e negativos, os quais são um conjunto discreto de armadilhas e uma distribuição exponencial de armadilhas [27].

Há armadilhas nos polímeros, sendo a carga espacial escrita como uma relação entre a corrente e tensão, a qual é modificada pelo parâmetro θ , com a proporção de cargas presas nas armadilhas (p_t) para as cargas livres (p).

Sabemos que

$$p = N_v \exp\left(\frac{-E_f - E_v}{kT}\right) \quad (8)$$

$$p_t = \frac{N_t}{1 + \exp(E_f - E_t)/kT} \quad (9)$$

Onde N_v é a densidade de estados na banda de Valência, N_t é a densidade de armadilhas, E_v é a energia da borda de mobilidade, E_f é o nível de Fermi, E_t é o nível de energia das armadilhas e k é a constante de Boltzman. Para armadilhas numa energia E_t abaixo de E_f , $(E_f - E_t)/kT > 1$ e $p_t > p$, tem-se

$$\theta = \frac{N_v}{N_t} \exp\left(\frac{-E_t - E_v}{kT}\right) \quad (10)$$

Então, produzindo uma forte dependência de μ_{eff} com a temperatura temos

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \frac{N_v}{N_t} \exp\left(\frac{-E_t - E_v}{kT}\right) \frac{V^2}{d^3} \quad (11)$$

Como μ é a mobilidade dos portadores livres, a mobilidade efetiva é

$$\mu_{eff} = \mu \frac{N_v}{N_t} \exp\left(\frac{-E_t - E_v}{kT}\right) \quad (12)$$

Em todos os casos descritos acima, μ é considerado ser independente do valor do campo elétrico. Porém em alguns casos a mobilidade depende do campo (ver referências [28-31]).

2.4.2 Tunelamento ou emissão de campo

Neste mecanismo, utilizamos a hipótese de que a injeção é feita por tunelamento através de uma barreira triangular [32], diretamente do potencial químico do metal para o nível LUMO. Este modelo se baseia na expressão de tunelamento por barreira triangular proposta por Fowler e Nordheim em 1928 [33] que fornece a dependência da corrente com a tensão pela fórmula:

$$I \propto \left(\frac{V^2}{d^2} \right) \exp \left(- \frac{bd}{V} \right) \quad (13)$$

onde I é a corrente elétrica, V a tensão aplicada ao dispositivo, d é a espessura da camada ativa e b é uma constante que depende da forma da barreira, é dada por:

$$b = \frac{8\pi\sqrt{2m^*}\varphi^{3/2}}{3qh} \quad (14)$$

onde φ é a altura de barreira, m^* é a massa efetiva do portador de carga, q é a carga do portador e h é a constante de Planck. É importante notar que estamos considerando que o campo elétrico em um dispositivo é idêntico ao de um capacitor de placas paralelas e ainda desconsiderando qualquer efeito de carga espacial. Por isso, podemos considerar $E \propto V/d$ (E é a intensidade do campo elétrico).

Calculando o logaritmo de ambos os lados da equação (13) e tomando a derivada deste logaritmo em relação ao inverso da tensão, obtém-se uma constante α [32]:

$$\alpha_i = \frac{\partial [\ln I / V^2]}{\partial (1/V)} = -A\varphi_i^{3/2} \quad (15)$$

onde α_i é a constante proporcional à altura de barreira elevado a potência 3/2 e A é dado por

$$A = \frac{8\pi\sqrt{2m^*}}{3qh}d \quad (16)$$

Se for feito então um gráfico de $\ln(I/V^2) \times 1/V$ para uma amostra que seja governada por este mecanismo deve-se obter uma reta. A inclinação desta reta, a derivada da curva, fornecerá a altura de barreira.

Como está sendo considerado o modelo de banda rígida, pode-se calcular a altura de barreira pela expressão, ver figura 7 (a),

$$\varphi_i = |\phi_i - \chi| \quad (17)$$

Para explicar o efeito do desvio em relação a uma reta do gráfico $\ln(I/V^2) \times 1/V$ e permitir calcular com mais precisão a altura de barreira foi desenvolvido um novo método [34] em que se considera a dependência com a temperatura. A dependência da densidade de corrente com a tensão aplicada e com a temperatura fica então:

$$J(T) = \frac{q^2 \pi^2 kT}{h^2} \left(\frac{2m^*}{\varphi} \right)^{1/2} \frac{V}{d} \exp \left[-\frac{4(2m^*)^{1/2} \varphi^{3/2} d}{3Vq\hbar} \right] \frac{1}{\text{sen}(\beta\pi kT)} \quad (18)$$

onde q , m^* , V , d , h , e φ são os mesmos já definidos anteriormente, k é a constante de Boltzman e β é uma constante dada por:

$$\beta = \frac{2(2m^*)^{1/2} \varphi^{1/2} d}{Vq\hbar} \quad (19)$$

Calculando o logaritmo, obtém-se uma nova relação entre o $\ln(I/V^2)$ e I/V dada por:

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = -\frac{P_1}{V} + \ln\left(\frac{P_2}{V}\right) - \ln\left[\sin\left(\frac{P_3}{V}\right)\right] \quad (20)$$

onde P_1 , P_2 e P_3 são parâmetros constantes a uma dada temperatura que serão ajustados numericamente aos dados experimentais. Dos valores P_1 e P_3 obtidos, pode-se obter a altura da barreira que se apresenta aos portadores majoritários:

$$\phi = \frac{3}{2} \pi kT \left(\frac{P_1}{P_3} \right) \quad (21)$$

e a eletroafinidade χ pela expressão:

$$\chi = |\phi - \varphi| \quad (22)$$

3. Parte Experimental

Neste capítulo descreve-se como foi feita a preparação das amostras para medidas elétricas, qual o material necessário e como foram efetuadas essas medidas elétricas.

3.1 Construção da amostra e medida elétrica

Como substrato é utilizada uma lamínula de vidro, com $18 \times 18 \text{ mm}^2$ de área e 0,1 mm de espessura. Esse substrato é imerso em um Becker com solução sulfonítrica (mistura de 1:1 de ácido sulfúrico e ácido nítrico), para sua limpeza, e por 12 minutos é colocado em banho de Ultra-som para auxiliar na remoção das impurezas que persistem na superfície do substrato. Em seguida, retira-se o substrato deste Becker e o mergulha novamente em um outro recipiente com água pura, isto é feito várias vezes para garantir a limpeza total, pois não pode surgir a possibilidade de resíduos do ácido no substrato. Após isso, com uma pinça limpa com acetona ou etanol, o substrato é removido do Becker, e são aplicados vários jatos de água pura perpendicularmente a superfície. Em sequência são dirigidos jatos de ar para secar rapidamente o substrato. Considera-se o substrato suficientemente limpo e pronto para ser utilizado.

O filme de PPV utilizado na técnica de Langmuir já veio pronto para uso. Na técnica por centrifugação, as soluções do precursor PPV foram feitas a 2:3 de polímero para solvente etanol, para melhorar a qualidade final do filme.

O PECPE é encontrado em forma sólida, sendo então necessário solubilizá-lo. Em um frasco limpo, é colocado 10mg de polímero em 1ml do solvente clorofórmio. Após alguns minutos no agitador magnético é fácil verificar a boa dissolução do polímero com o solvente, então é utilizado um filtro da Millipore com o tamanho dos poros de $0,2 \mu\text{m}$ para extrair da solução restos sólidos do polímero que não dissolveram. Ao colocar a solução filtrada em um outro frasco limpo é preciso enrolá-lo em papel alumínio e selar a tampa, para não haver contato com o ar ou luz. Em seguida, o polímero é guardado na geladeira.

Depois de preparar os substratos, é necessário depositar os metais e a camada polimérica para a confecção das amostras. Para depositar as camadas metálicas

necessárias, é utilizada a técnica de evaporação em câmara de vácuo. São utilizadas máscaras para definir a forma dos contatos os quais são mostrados na figura a seguir:

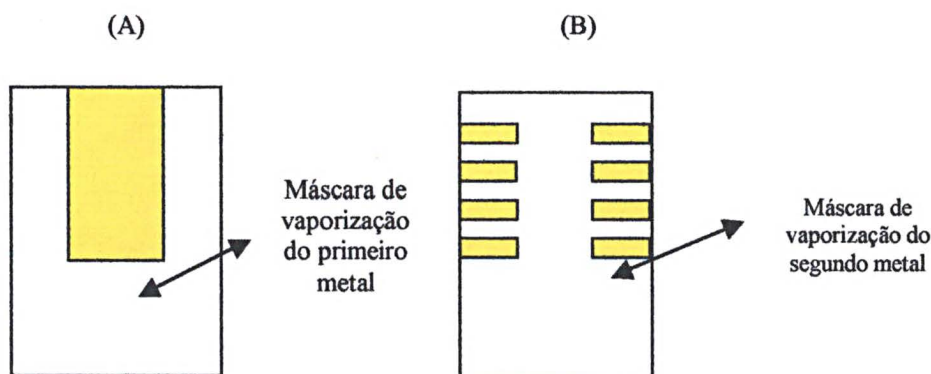


Figura 9 - Formato das máscaras de vaporização.

Escolhe-se o primeiro metal a ser evaporado, o qual será considerado inferior (cátodo), figura 9 (A). A evaporação do metal é feita quando se atinge uma pressão em torno de 5×10^{-5} Torr na câmara da evaporadora.

Em seguida coloca-se a amostra no “Spin-Coater”, que fica presa através de vácuo. Com uma pipeta micrométrica é obtida a quantidade necessária de polímero diluído, para então colocá-lo em cima do substrato. O “Spin-Coater” é ajustado com uma velocidade adequada, espalhando o polímero, enquanto a amostra está em rotação. O excesso do polímero é jogado para fora da lamínula de vidro, permitindo uma camada de filme muito uniforme em toda a área do substrato.

Após ser tirada a amostra do “Spin Coater”, no caso do PPV, o polímero precisa ser convertido, em um forno, numa temperatura de 250°C por 2 horas em atmosfera de Argônio para que sua conversão seja completa. Este procedimento com o PPV, já foi explicado anteriormente. Para o PECPE, o polímero é depositado no substrato e é levado até um forno a vácuo, em torno de 60°C , por 15 minutos.

Em seguida, espera-se que a amostra esfrie por uns 10 minutos, então é possível fazer a segunda vaporização do outro metal no formato do desenho mostrado na figura 9

(B). Novamente é colocado o cadinho com a quantidade necessária do metal para evaporar, substituindo a primeira máscara pela segunda, e acima dela, é colocado o substrato com a camada polimérica, é feito a evaporação do segundo metal. Obtendo-se o sanduíche *Metal\Polímero\Metal*. Emprega-se um cadinho diferente para cada tipo de metal, para evitar a contaminação entre metais.

Após as 3 camadas necessárias estarem depositadas em um estrutura *Metal\Polímero\Metal*, utiliza-se garras jacarés presas na extremidade de cada contato para realizar as medidas elétricas.

A figura 10 a seguir, mostra o formato final da amostra. Aonde o primeiro metal, o polímero e o segundo metal se sobrepõem e haverá um dispositivo a ser medido. Existem oito dispositivos prontos, para serem efetuadas as suas medidas elétricas e a análise dos resultados.

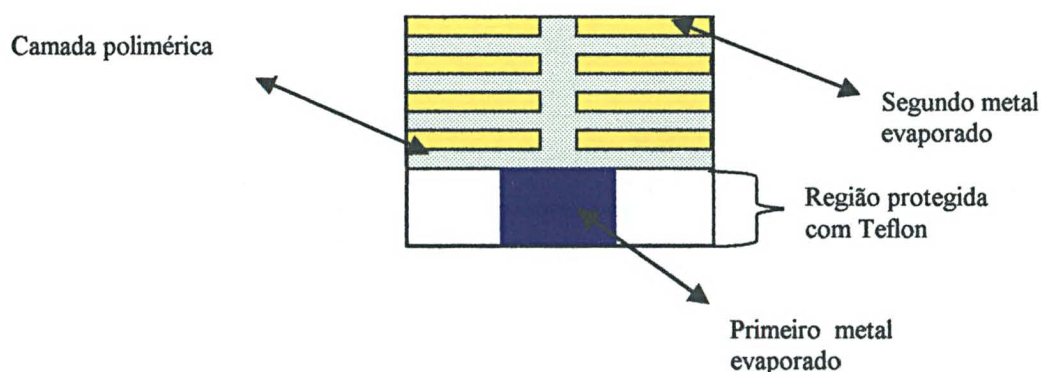


Figura 10 – Aspecto final da amostra, depois de todas as deposições metálicas e polimérica.

As medidas elétricas realizadas são basicamente do tipo corrente elétrica por tensão, em que se aplica uma rampa de tensão sobre a amostra e mede-se o comportamento da corrente sobre o dispositivo.

O circuito utilizado é composto de uma fonte programável de tensão, um resistor de valor conhecido, um multímetro e finalmente a amostra, como pode ser visto na figura 11. O resistor é colocado em série com a amostra sendo a fonte então, conectada ao circuito. Toma-se o cuidado de manter a fonte de corrente e o multímetro com aterramento comum.

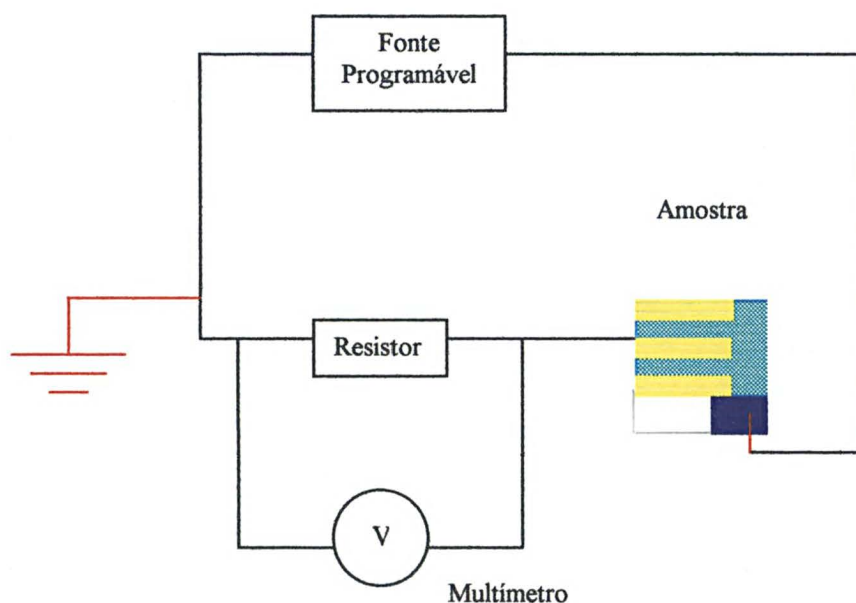


Figura 11 – Esquema do circuito de medida do transporte de carga.

Observando a figura 11, é possível montar um esquema para descobrir qual é a corrente elétrica que está passando pela amostra, porque o circuito montado possui um resistor conhecido que está em série com a amostra. Sendo V_a a tensão na amostra, V_f a tensão da fonte, V_r a tensão no resistor, R a resistência e I_r a corrente no resistor, temos que:

$$I_r = V_r / R \quad (23)$$

Assim é conhecido o valor da corrente que passa pelo resistor, que é a mesma que passa pela amostra. A tensão na amostra é,

$$V_a = V_f - V_r \quad (24)$$

Explicando mais detalhadamente, o multímetro que mede a tensão sobre o resistor, está ligado em paralelo com este. Desta maneira, sabendo-se o valor da tensão de operação da fonte obtém-se a corrente elétrica medida.

A impedância de entrada do multímetro é normalmente $> 1\text{G}\Omega$. Apenas em medidas com tensão maior que 100 V, é que o multímetro reduz sua impedância para $10\text{M}\Omega$, a qual

se torna dez vezes maior que a maior resistência utilizada em circuito (normalmente $1\text{M}\Omega$). A fonte e o multímetro possuem interface GPIB que permite a um microcomputador controlar a fonte e coletar os dados do multímetro. Os dados gravados pelo computador são posteriormente tratados em um programa de análise de dados, o qual permite a confecção dos gráficos mostrados neste trabalho [11].

A rampa de tensão aplicada sobre o circuito é na verdade uma sequência de degraus. A altura dos degraus é sempre mantida pequena em relação a tensão máxima aplicada e a mudança de um degrau para outro demora aproximadamente 1s. A medida é feita entre o meio e o final deste intervalo. Isto é feito para que o circuito seja medido de maneira estacionária, isto é, fora da região de transientes. Em 0,5s, todas as acomodações necessárias devidas à mudança de tensão aplicada já ocorreram [11]. Pode-se então considerar o estado do circuito como estacionário. Um exemplo da forma do sinal fornecido pela fonte no formato amplitude tempo está na figura 12.

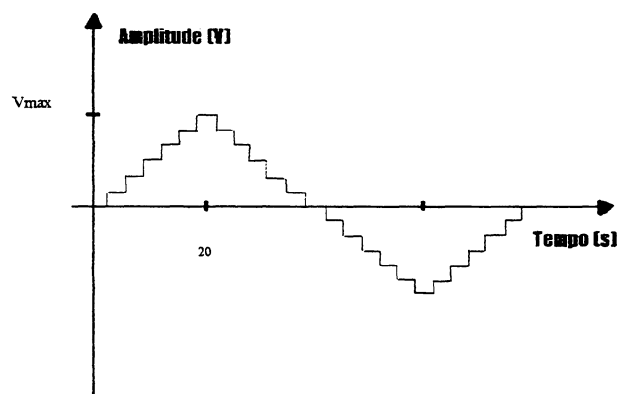


Figura 12 - Sinal fornecido pela fonte do esquema do circuito de medida [11].

Ao se fazer as medidas de espessura, portanto é necessário riscar parcialmente todos os contatos, é preciso ter certeza que foram feitas todas as medidas elétricas possíveis. O equipamento utilizado para a obtenção desses dados foi o perfilômetro “Dektak 3”.

Primeiramente, colocamos a amostra em cima de um suporte. Ao lado de cada contato é feito um risco com um ponta metálica perpendicular a superfície da amostra, então o perfilômetro mede a profundidade deste traço na camada polimérica, fornecendo o

valor em Angstrons no visor do computador acoplado ao equipamento. Além da espessura, verificamos também a rugosidade do filme, que permite analisarmos a uniformidade da camada. Todos os resultados são fornecidos através de gráficos na tela do computador, permitindo a análise final. A fórmula da rugosidade na amostra, Ra .

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |z| dx \quad (25)$$

aonde L é distância horizontal percorrida pelo perfilômetro sobre a amostra, e $|z|$ é o módulo da distância vertical da linha média na superfície da amostra, ver a figura 13.

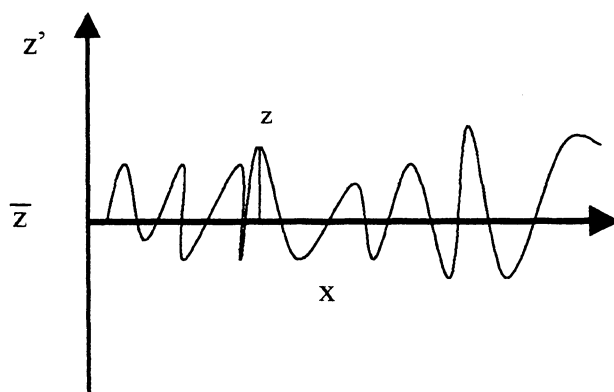


Figura 13 – Característica do gráfico analisado pelo perfilômetro, para verificar a linha média da superfície da amostra.

As figuras abaixo, demonstram a visualização das medidas após o perfilômetro ter analisado a amostra:

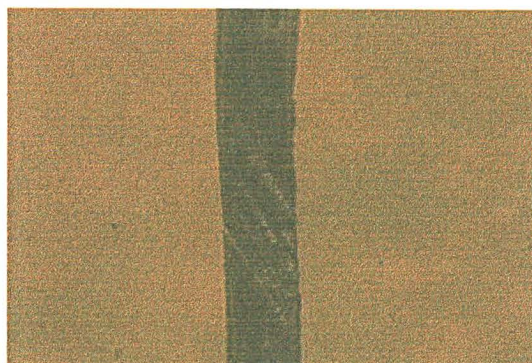


Figura 14 - Área da amostra, na qual pode-se ver a camada polimérica com um risco, cuja a profundidade é medida pelo perfilômetro, fornecendo um valor próximo da espessura do filme.

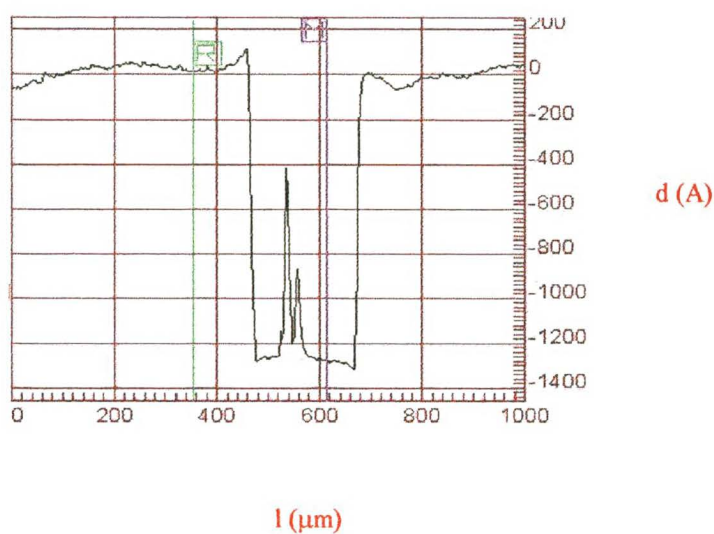


Figura 15 - Área da amostra, na qual o perfilômetro mede a profundidade do risco fornecendo um valor próximo da espessura do filme. A medida é a profundidade do vale, em relação ao ponto R de referência.

4. Resultados

4.1 Resultados do Polímero PECPE

O polímero PECPE é um material orgânico, por ser derivado do Poliestireno e ter o valor da lacuna de energia na faixa do azul, interessante a sua utilização na construção de dispositivos optoeletrônicos.

Neste trabalho faz-se a sua caracterização elétrica, com diferentes eletrodos, sendo os eles utilizados nas estruturas sanduíches *Metal/Polímero/Metal* que são os seguintes:

- Al/PECPE/Al
- Au/PECPE/Al
- TO/PECPE/Al
- Cr/PECPE/Al
- Ni/PECPE/Pd

Serão apresentados os resultados das medidas de transporte de cargas elétricas, as curvas características corrente por tensão $I(V)$ e a análise desses resultados.

Os filmes de PECPE provocam oxidação do eletrodo de alumínio, quando aplicada uma tensão elevada. Isto pode ser notado durante a medida elétrica, pois o dispositivo começa a esfarelar visivelmente. Para efeito de comparação, é possível ver a diferença no aspecto entre os dois contatos, um degradado e o outro não degradado, nas figuras a seguir:

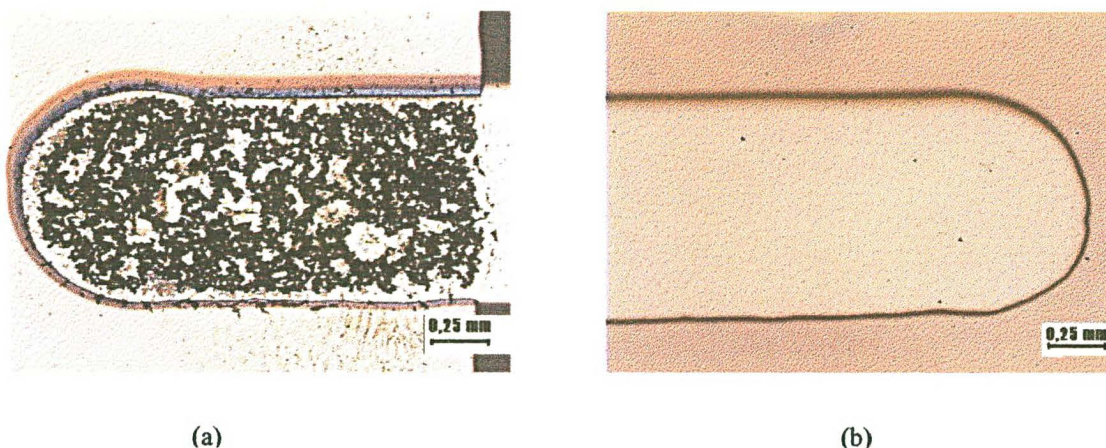


Figura 16 – Fotografias de um contato degradado (a) e não degradado (b) do dispositivo Al/PECPE/Al imediatamente após ser realizada a medida elétrica.

Existe a necessidade da variação de funções trabalho dos metais, como já foi explicado, para uma análise mais ampla. Na tabela 1 pode-se verificar os valores das funções trabalho dos materiais utilizados [35].

Eletrodos	Função trabalho (ϕ)
Al	4,28 eV
TO	4,30 eV
Cr	4,50 eV
Au	5,10 eV
Ni	5,15 eV
Pd	5,12 eV

Tabela 1 – Valores das funções trabalhos dos metais utilizados na confecção dos dispositivos. Valores retirados da Ref. [35]

Nos dispositivos Al/PECPE/Al, foram obtidos gráficos com características $I(V)$, os quais são apresentados a seguir. Os resultados são apresentados em gráficos de forma a evidenciar as dependências funcionais esperadas para os mecanismos de limitação de transporte de carga discutidos no Capítulo 2. Para melhor compreensão dos gráficos, será estipulado que a tensão na amostra ($V_{amostra}$) é igual $V_x - V_y$, aonde V_y sempre será o valor do metal aterrado, e que o metal aterrado y será o contato inferior da amostra.

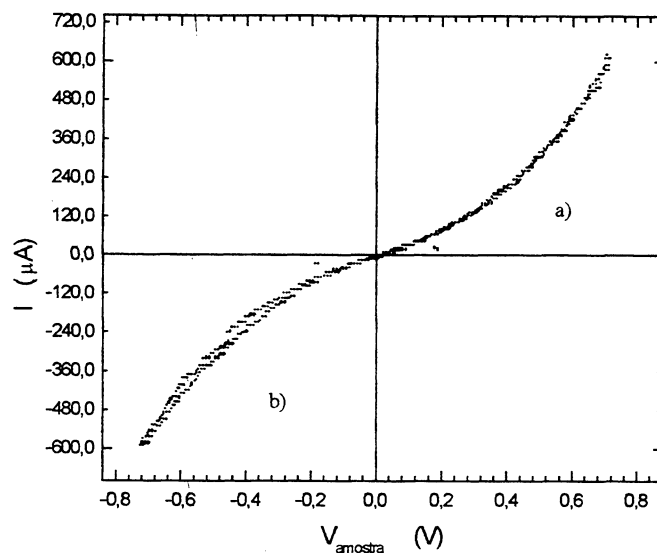


Figura 17 – Curva característica $I(V)$ aonde $V_{amostra} = V_{Al} - V_{Al}^{aterrado}$ de um dispositivo Al/PECPE/Al, com um filme de espessura 63 ± 13 nm.

Sabendo os resultados das características $I(V)$, pode-se utilizar um gráfico com característica $\log I(\log V)$, para analisar a sua derivada e evidenciar a lei da potência [29]. O valor do ajuste linear fornece forte indicio de carga espacial caso seja igual a 2.

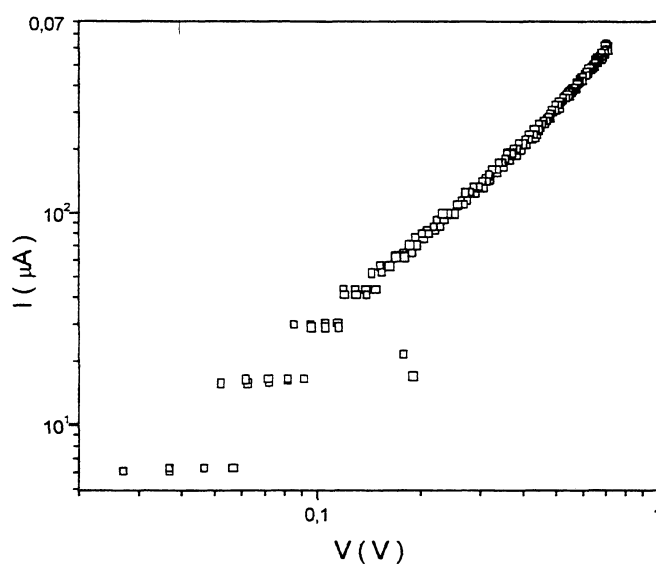


Figura 18 – Característica $\log I(\log V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 4.3, aonde $V = V_{Al} - V_{Al}^{aterrado}$ de um dispositivo Al/PECPE/Al, com um filme de espessura 63 ± 13 nm.

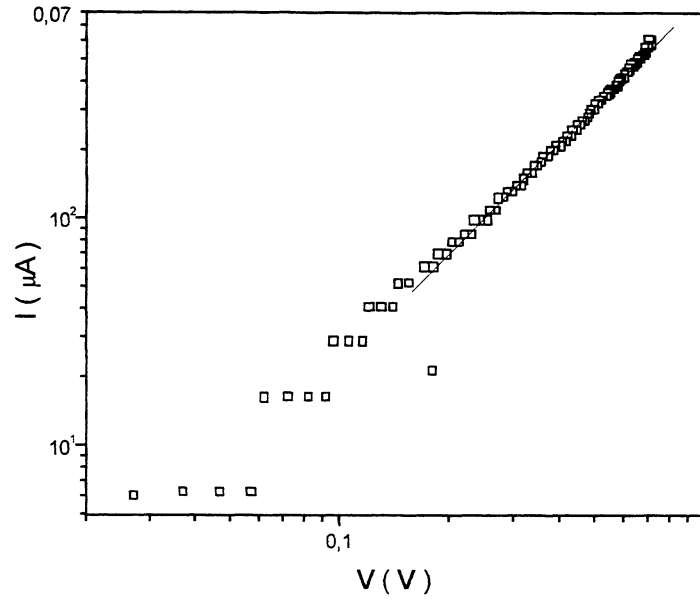


Figura 19 - Curva $\log I(\log V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 4.3, aonde a tensão é progressivamente decrescente em um dispositivo Al/PECPE/Al, com um filme de espessura 63 ± 13 nm. Os quadrados são os resultados experimentais, a linha contínua em vermelho é o ajuste linear. A derivada $(\frac{\partial \log I}{\partial \log V})$ do gráfico obtida através do ajuste linear é igual a 1,7.

Obtendo o valor da derivada $\frac{\partial \log I}{\partial \log V}$ próximo de 2, pode-se calcular o valor da mobilidade efetiva dos portadores de carga, através de um ajuste aos dados de $I(V)$ e usando a equação 6.

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \theta \mu \frac{V^2}{d^3}$$

temos $I = A J$, aonde A é a área ativa do dispositivo.

Ajustando a curva $y = P2x^2 + P1$, ver figura 4.6, e comparando com a equação de J temos que

$$P2 = \frac{9}{8} \frac{\varepsilon \theta \mu A}{d^3} \quad (26)$$

Aonde $P1$ é um fundo de escala do multímetro sobre o resistor que está ligado em série com o dispositivo. Através do parâmetro $P2$ do gráfico da figura 20, pode-se obter a

mobilidade efetiva. Na tabela 4.1.2, têm-se os valores calculados das mobilidades efetivas para espessuras diferentes.

Outra maneira, a qual não foi utilizada, é verificar a relação $J \propto P2 V^2$, aonde P2 é o mesmo valor do que na fórmula mostrada anteriormente. O valor do parâmetro P2 é obtido diretamente do gráfico com característica $\log(I)/\log(V)$, por

$$\log I = 2 \log V + \log P2 \quad (27)$$

logo o coeficiente angular do gráfico fornece o valor de P2 para o cálculo da mobilidade efetiva dos portadores.

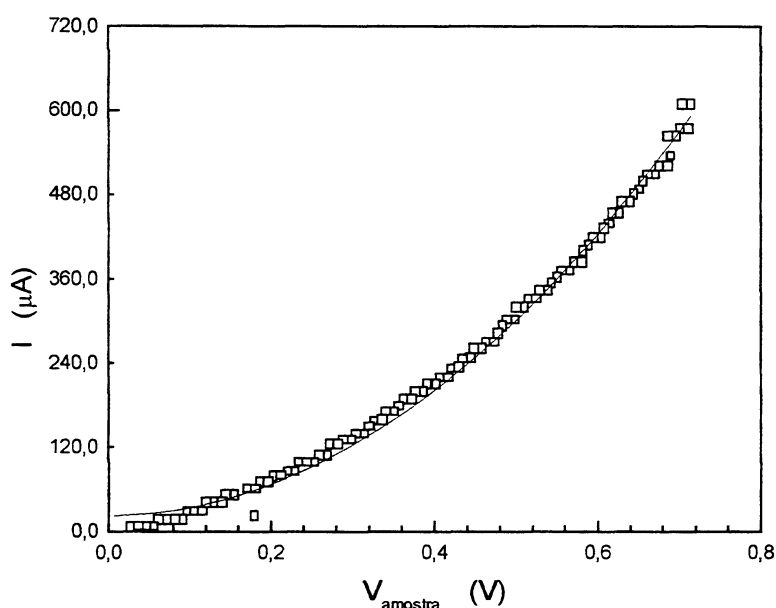


Figura 20 – Característica $I(V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 4.3, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo Al/PECPE/Al, com um filme de espessura 63 ± 13 nm. Os quadrados são os resultados experimentais, a linha contínua em vermelho é o ajuste. Através do ajuste, tem-se o parâmetro $P2 = 11,2 \times 10^{-4} \text{ AV}^{-2}$.

Na sequência serão apresentados os resultados das estruturas Au/PECPE/Al e também os gráficos necessários para uma análise muito mais ampla sobre o transporte da carga elétrica no dispositivo.

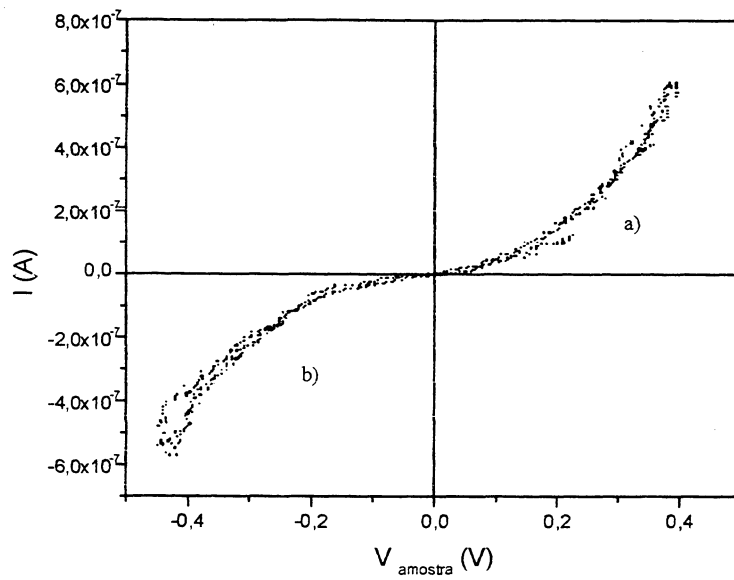


Figura 21– Curva característica $I(V)$ aonde $V_{amostra} = V_{Al} - V_{Au}^{aterrado}$ de um dispositivo Au/PECPE/Al, com um filme de espessura 173 ± 53 nm.

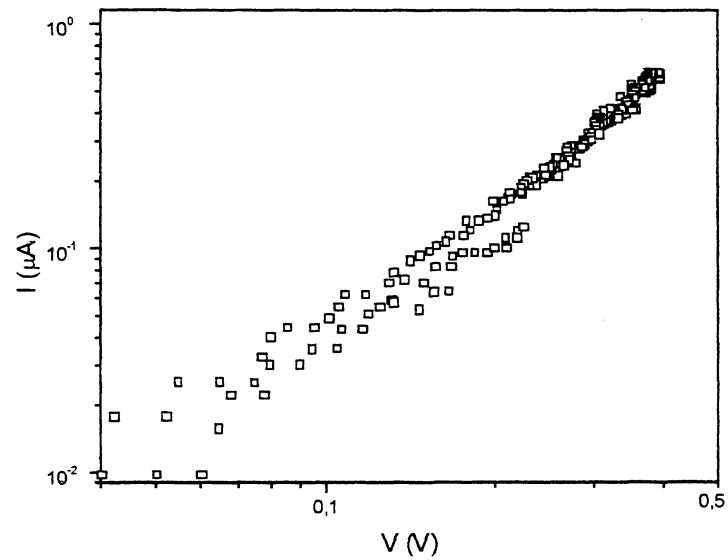


Figura 22 – Característica $\log I / \log V$ da curva dos pontos (a) da Fig. 4.7, aonde $V = V_{Al} - V_{Au}^{aterrado}$ de um dispositivo Au/PECPE/Al, com um filme de espessura 173 ± 53 nm.

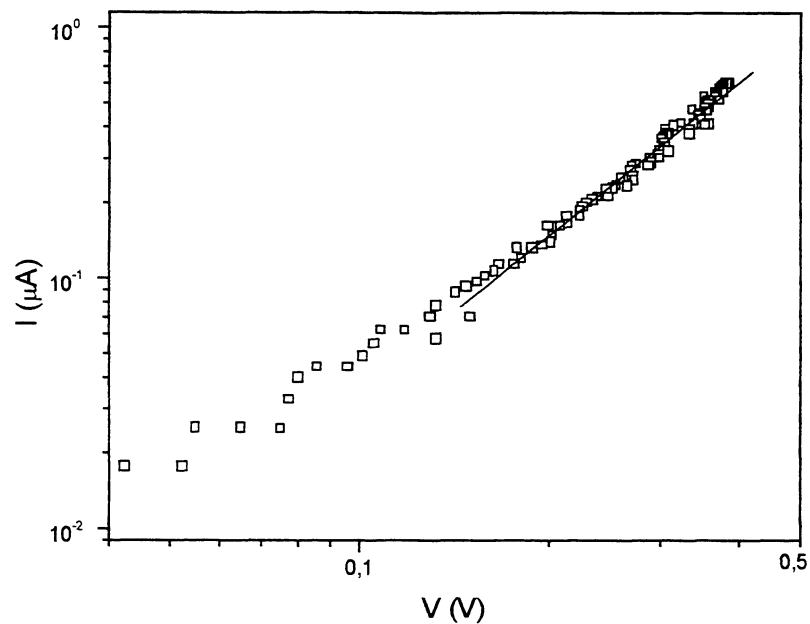


Figura 23 – Característica $\log I / (\log V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 4.7, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo Au/PECPE/Al, com um filme de espessura 173 ± 53 nm. Os quadrados são os resultados experimentais, a linha contínua em vermelho é o ajuste linear. A derivada $(\frac{\partial \log I}{\partial \log V})$ do gráfico obtida através do ajuste linear é igual a 2,03.

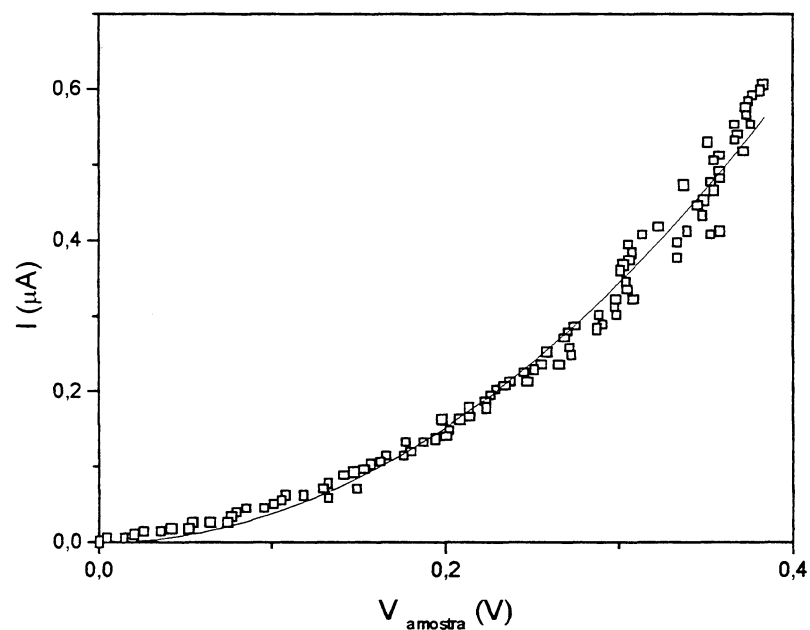


Figura 24 – Característica $I(V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 4.7, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo Au/PECPE/Al, com um filme de espessura 173 ± 53 nm. Os quadrados são os resultados experimentais, a linha contínua em vermelho é o ajuste. Através do ajuste, tem-se o parâmetro $P2 = 3,8 \times 10^{-6} \text{ A V}^{-2}$.

Os resultados do sanduíche TO/PECPE/Al são vistos a seguir:

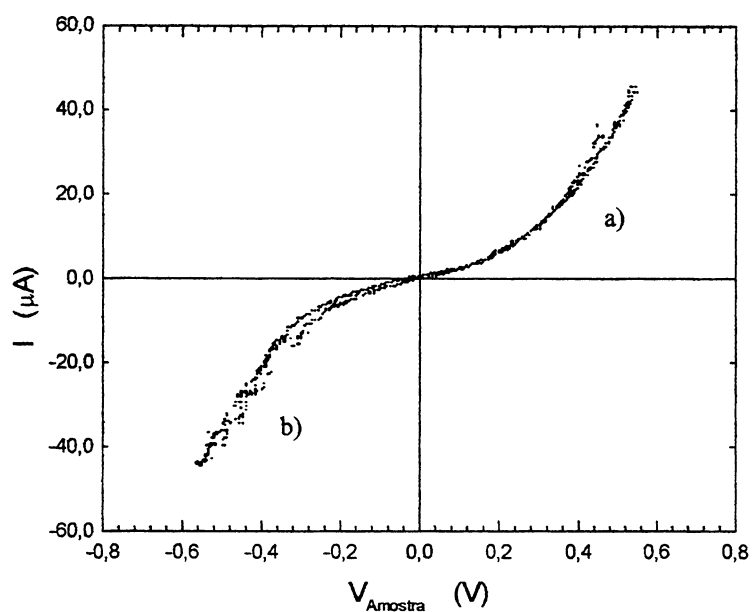


Figura 25 – Curva característica $I(V)$ aonde $V_{amostra} = V_{Al} - V_{TO}^{aterrado}$ de um dispositivo TO/ PECPE/ Al, com um filme de espessura 118 ± 22 nm.

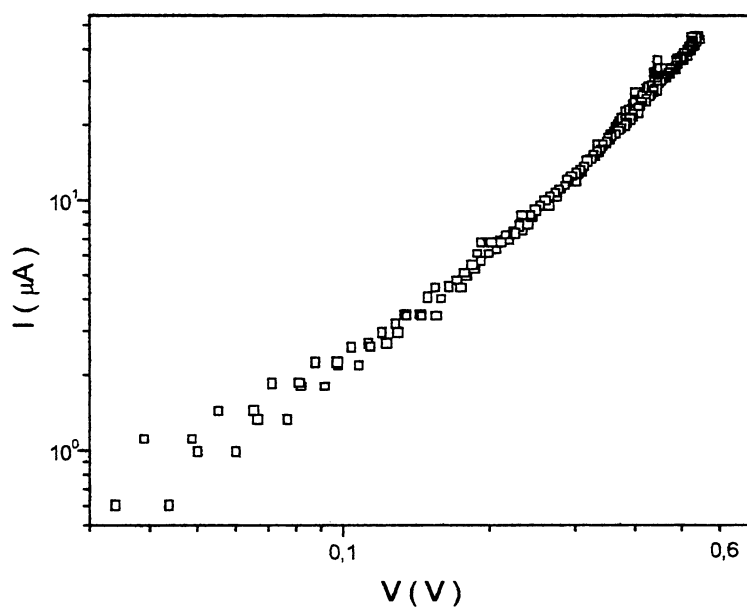


Figura 26 – Característica $\log I (\log V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 4.11, aonde $V = V_{Al} - V_{TO}^{aterrado}$ de um dispositivo TO/PECPE/Al, com um filme de espessura 118 ± 22 nm.

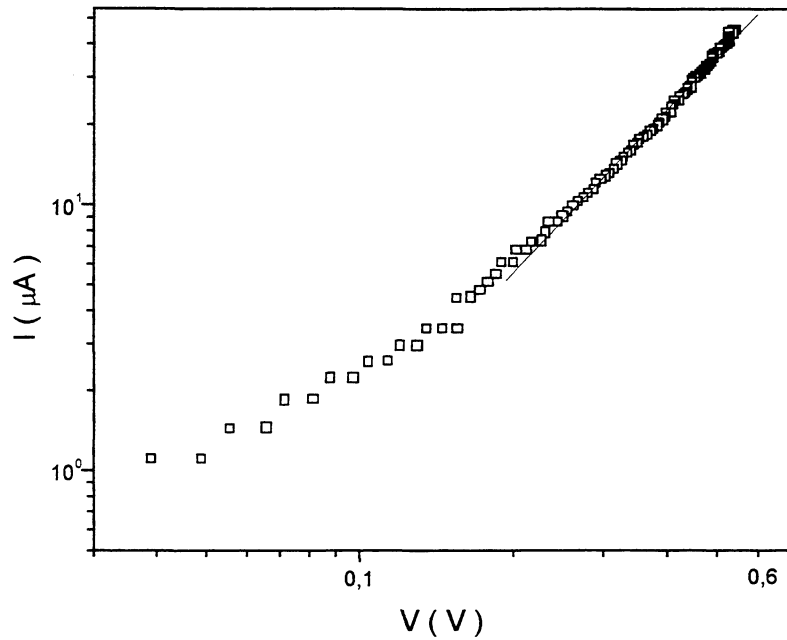


Figura 27 – Característica $\log I(\log V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 4.11, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo TO/PECPE/Al, com um filme de espessura 118 ± 22 nm. Os quadrados são os resultados experimentais, a linha contínua em vermelho é o ajuste linear. A derivada

$$\left(\frac{\partial \log I}{\partial \log V} \right) \text{ do gráfico obtida através do ajuste linear é igual a } 2,04.$$

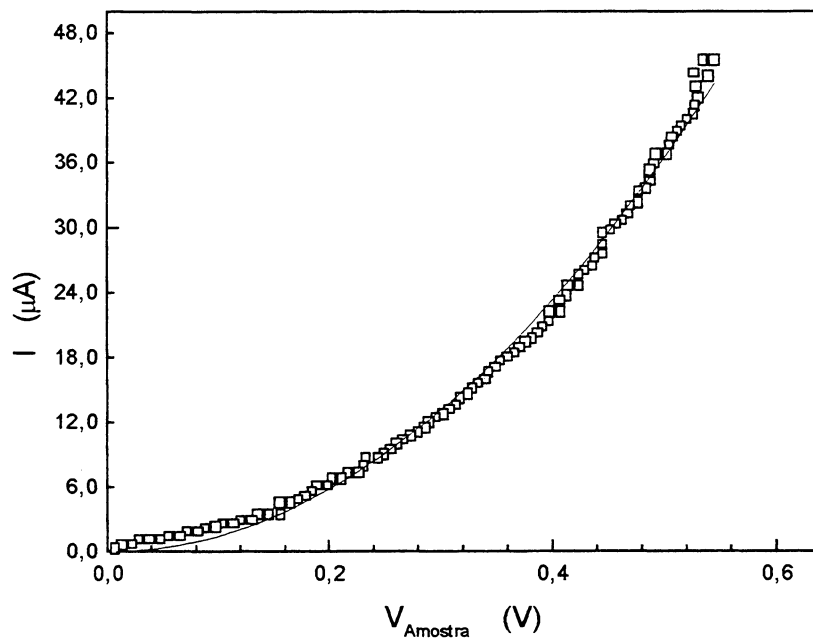


Figura 28 – Característica $I(V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 4.11, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo TO/PECPE/Al, com um filme de espessura 118 ± 22 nm. Os quadrados são os resultados experimentais, a linha contínua em vermelho é o ajuste. Através do ajuste, tem-se o parâmetro $P2 = 1,5 \times 10^{-4} \text{ AV}^2$.

Em seguida, pode-se ver os resultados dos dispositivos Cr/PECPE/Al.

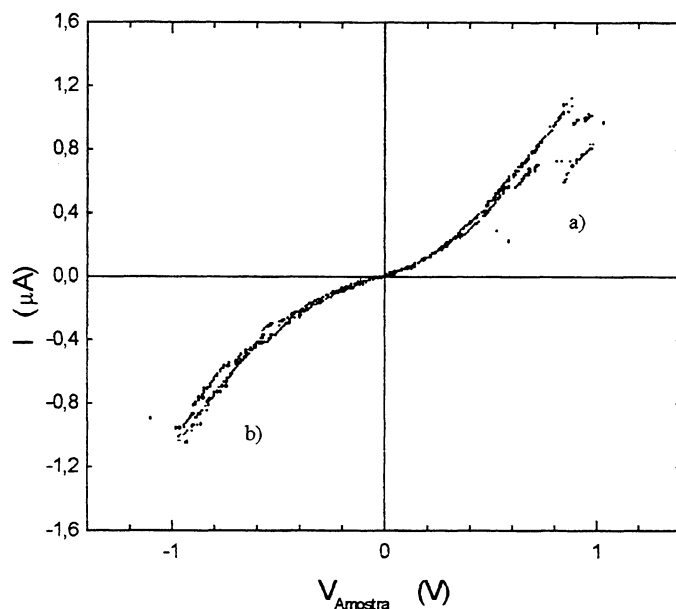


Figura 29 – Curva característica $I(V)$ aonde $V_{amostra} = V_{Al} - V_{Cr}^{aterrado}$ de um dispositivo Cr/ PECPE/ Al, com um filme de espessura $84,4 \pm 38$ nm.

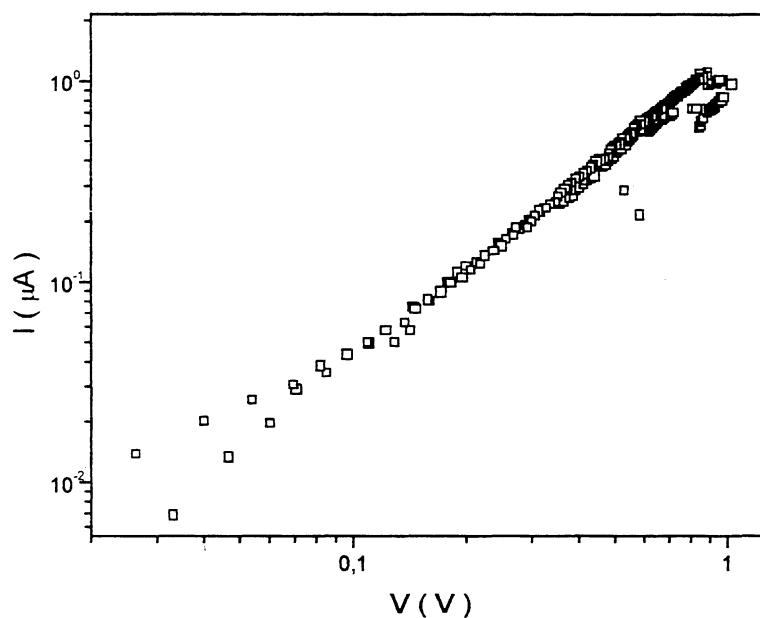


Figura 30 – Característica $\log I(\log V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 4.15, aonde $V = V_{Al} - V_{Cr}^{aterrado}$ de um dispositivo Cr/PECPE/Al, com um filme de espessura $84,4 \pm 38$ nm.

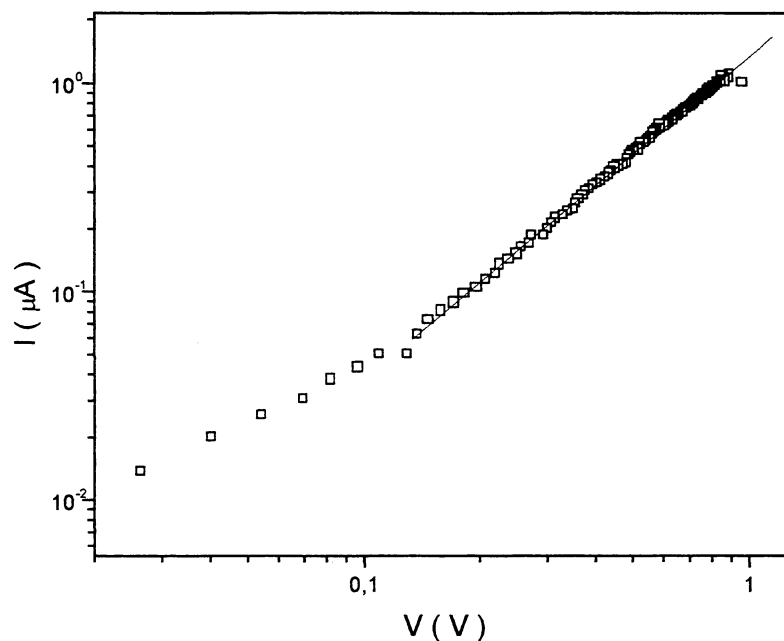


Figura 31 – Característica $\log I (\log V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 4.15, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo Cr/PECPE/Al, com um filme de espessura $84,4 \pm 38$ nm. Os quadrados são os resultados experimentais, a linha contínua em vermelho é o ajuste linear. A derivada

$$\left(\frac{\partial \log I}{\partial \log V} \right) \text{ do gráfico obtida através do ajuste linear é igual a } 1,6.$$

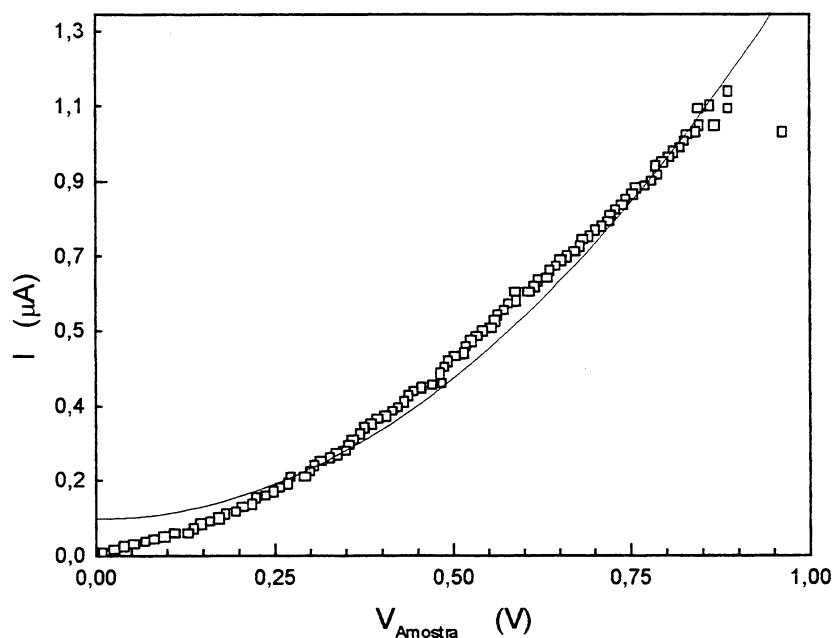


Figura 32 - Característica $I(V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 4.15, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo Cr/PECPE/Al, com um filme de espessura 118 ± 22 nm. Os quadrados são os resultados experimentais, a linha contínua em vermelho é o ajuste. Através do ajuste, tem-se o parâmetro

$$P2 = 1,4 \times 10^{-6} \text{ A V}^{-2}.$$

Também foram medidos dispositivos de sanduíche Cr/ PECPE/ Al, em baixas temperaturas (até temperatura de Nitrogênio líquido), para verificar a dependência em relação à temperatura. Os dados a seguir foram obtidos em uma temperatura em torno de 95K.

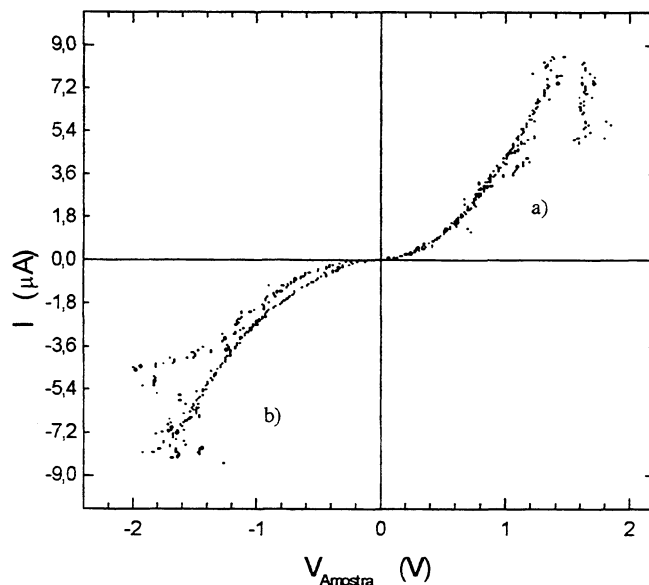


Figura 33 – Curva característica $I(V)$ aonde $V_{amostra} = V_{Al} - V_{Cr}^{aterrado}$ de um dispositivo Cr/ PECPE/ Al, com um filme de espessura $55,3 \pm 37$ nm, em temperatura próxima a 95K.

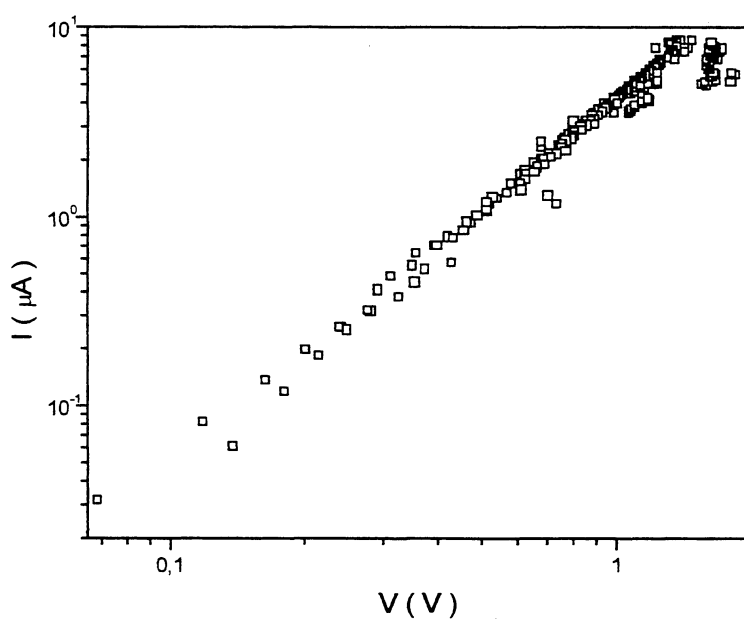


Figura 34 – Característica $\log I(\log V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 4.19, aonde $V = V_{Al} - V_{Cr}^{aterrado}$ de um dispositivo Cr/PECPE/Al, com um filme de espessura $55,3 \pm 37$ nm, na temperatura de 95K.

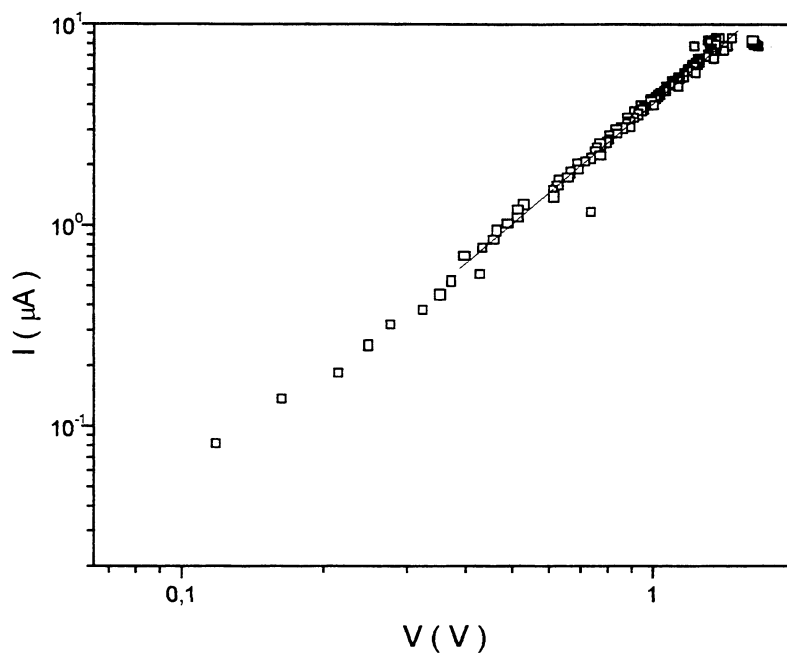


Figura 35 – Característica $\log I(\log V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 4.19, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo Cr/PECPE/Al, com um filme de espessura $55,3 \pm 37$ nm, na temperatura de 95K. Os quadrados são os resultados experimentais, a linha contínua em vermelho é o ajuste linear. A derivada $(\frac{\partial \log I}{\partial \log V})$ do gráfico obtida através do ajuste linear é igual a 2.

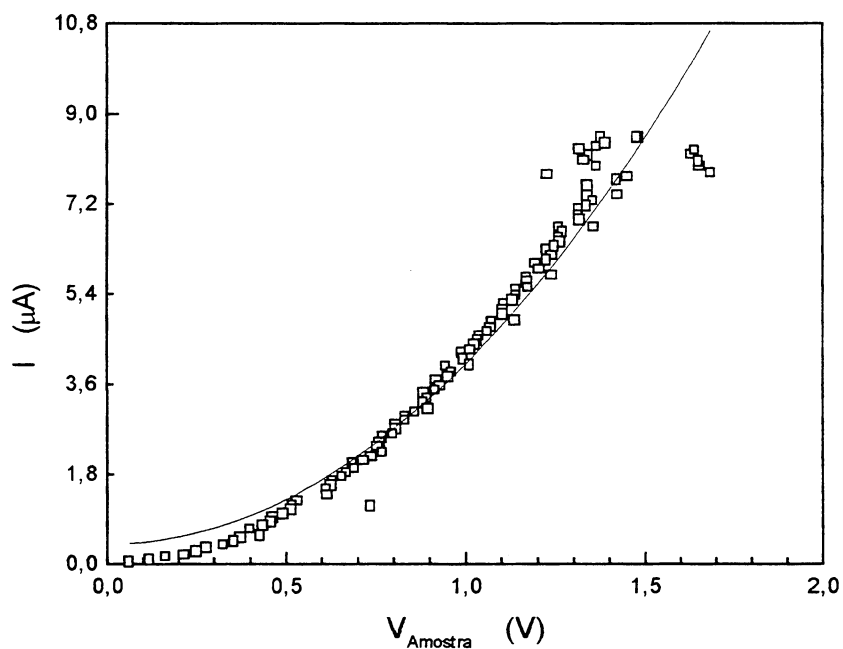


Figura 36 - Característica $I(V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 4.19, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo Cr/PECPE/Al, com um filme de espessura $55,3 \pm 37$ nm. Os quadrados são os resultados experimentais, a linha contínua em vermelho é o ajuste. Através do ajuste, tem-se o parâmetro $P2 = 3,6 \times 10^{-6} \text{ AV}^{-2}$.

No dispositivo Ni/ PECPE/ Pd, não foi possível a análise das medidas elétricas, pois todos os contatos entraram em curto circuito. Provavelmente o polímero degrada devido ao calor no instante da evaporação do segundo metal, no caso Paládio. A temperatura de fusão do Paládio é aproximadamente 1200° C. A temperatura no filamento, aonde é colocado o metal para a fusão, deve ser também muito alta, e amostra é colocada apenas a 10 cm sobre este filamento, logo o calor atinge toda a superfície da amostra, influenciando muito a degradação da camada polimérica.

Em seguida serão demonstradas as tabelas com os valores calculados das mobilidades efetivas, especificando os eletrodos e espessuras. Utilizou-se o processo que descrito na seção de Resultado.

Estrutura	d (nm)	μ ($\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$)	Rugosidade (nm)
Al/ PECPE/ Al	100 \pm 2,6	$1,0 \times 10^{-10}$	9,5 \pm 1,4
	70 \pm 5,1	$1,7 \times 10^{-13}$	6,3 \pm 2,5
	60 \pm 4,7	$1,6 \times 10^{-12}$	5,1 \pm 2,2
	38 \pm 11	$2,3 \times 10^{-13}$	7,1 \pm 1,8
	46 \pm 3,9	$2,1 \times 10^{-13}$	4,3 \pm 0,8
Au/ PECPE/ Al	173,1 \pm 53	$1,7 \times 10^{-10}$	6,5 \pm 2,7
	71,7 \pm 7,9	$4,0 \times 10^{-10}$	17 \pm 14
	87,8 \pm 97	$1,4 \times 10^{-12}$	19 \pm 5,0
	75,6 \pm 39	$2,6 \times 10^{-12}$	7,3 \pm 1,6
TO/ PECPE/ Al	62,7 \pm 14	$2,2 \times 10^{-11}$	8,3 \pm 3,7
	45,2 \pm 4,8	$2,8 \times 10^{-10}$	7,1 \pm 1,6
	117,8 \pm 22	$2,8 \times 10^{-13}$	19,6 \pm 8,2
	95,6 \pm 17	$1,2 \times 10^{-9}$	15,4 \pm 3,3
Cr/ PECPE/ Al	84,4 \pm 38	$3,2 \times 10^{-12}$	8,5 \pm 1,8
	70 \pm 4,7	$5,2 \times 10^{-15}$	9,8 \pm 1,9
	109 \pm 37	$1,0 \times 10^{-12}$	5,7 \pm 2,3
	55,6 \pm 11	$1,3 \times 10^{-13}$	4,2 \pm 0,3
	55,3 \pm 9,8	$4,3 \times 10^{-13}$	6,2 \pm 2,4

Tabela 2 – Tabela dos valores das mobilidades efetivas com suas espessuras e formato. Filmes de PECPE preparados pela técnica de deposição centrifugação.

Para provar que o comportamento da carga é o mecanismo de condução Carga Espacial, com todos os resultados deve-se plotar num mesmo gráfico para amostras com espessuras diferentes e com tensão constante igual a 1V, a característica de $J(d)$ e verificar a lei de potência na derivada $\frac{\partial \log J}{\partial \log d} = -3$, o qual é visto a seguir.

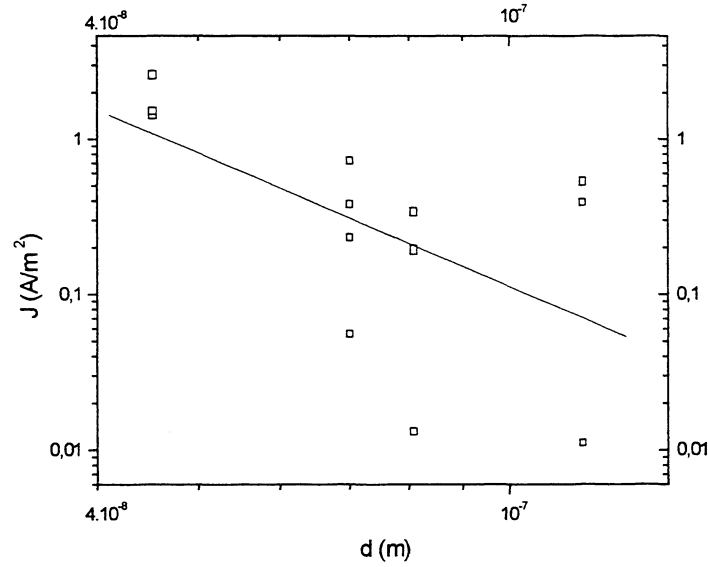


Figura 37- Característica de $\log J(\log d)$ com $V_{amostra} = V_{Al} - V_{TO}^{aterrado}$ da estrutura TO/ PECPE/ Al, com a técnica de deposição de centrifugação. A derivada $(\frac{\partial \log J}{\partial \log d})$ obtida do gráfico é igual a $-2,9$.

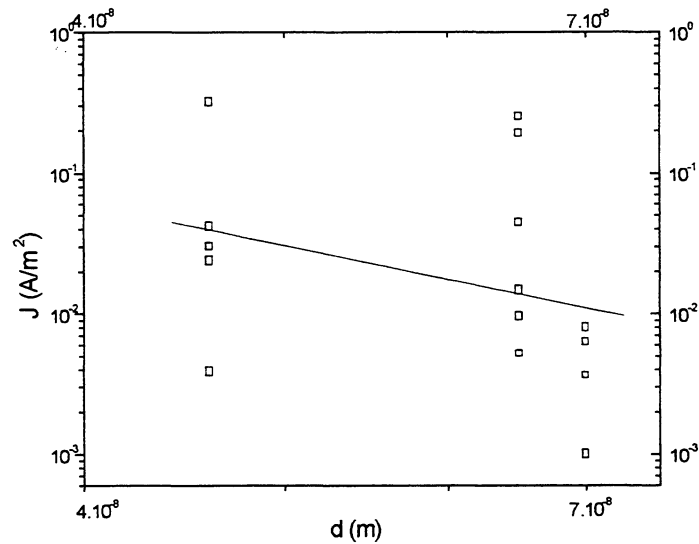


Figura 38 - Característica de $\log J(\log d)$ com $V_{amostra} = V_{Al} - V_{Al}^{aterrado}$ da estrutura Al/ PPV/ Al, com a técnica de deposição de centrifugação. A derivada $(\frac{\partial \log J}{\partial \log d})$ obtida do gráfico é igual a $-3,03$.

4.2 Resultados do Polímero PPV

Serão mostrados primeiramente os resultados dos dispositivos feitos no Instituto de Física de São Carlos, pela técnica de deposição LB. Em seguida serão mostrados os resultados dos dispositivos feitos pela técnica de centrifugação.

Os dispositivos feitos com PPV em São Carlos foram construídos da seguinte forma:

- Al/ PPV/ Al, com 20 camadas,
- Al/ PPV/ Al, com 40 camadas,
- Al/ PPV/ Al, com 60 camadas,
- Cr/ PPV/ Al, com 20 camadas,
- Cr/ PPV/ Al, com 40 camadas,
- Cr/ PPV/ Al, com 60 camadas.

As amostras feitas com 20 e 60 camadas de PPV, em estrutura sanduíche Al/PPV/Al, tiveram seus contatos todos em curto circuito, não sendo possível a análise de transporte. Porém funcionou a amostra com 40 camadas, com espessura de $43,1 \pm 3$ nm.

A seguir serão mostrados os resultados principais e sua análise da amostra de 40 camadas de PPV e estrutura Al/ PPV/ Al. Os metais aterrados serão sempre considerados os contatos inferiores das amostras.

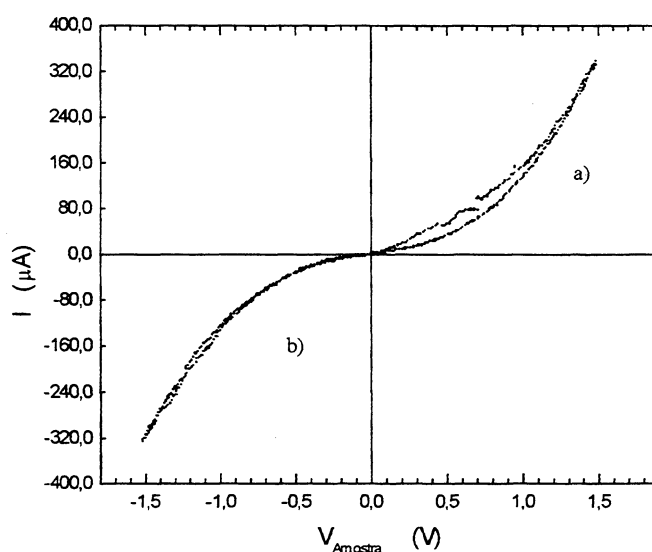


Figura 39 – Curva característica $I(V)$ aonde $V_{amostra} = V_{Al} - V_{Al}^{aterrado}$ de um dispositivo Al/PPV/Al, com um filme de espessura $43,1 \pm 3$ nm, com 40 camadas de PPV.

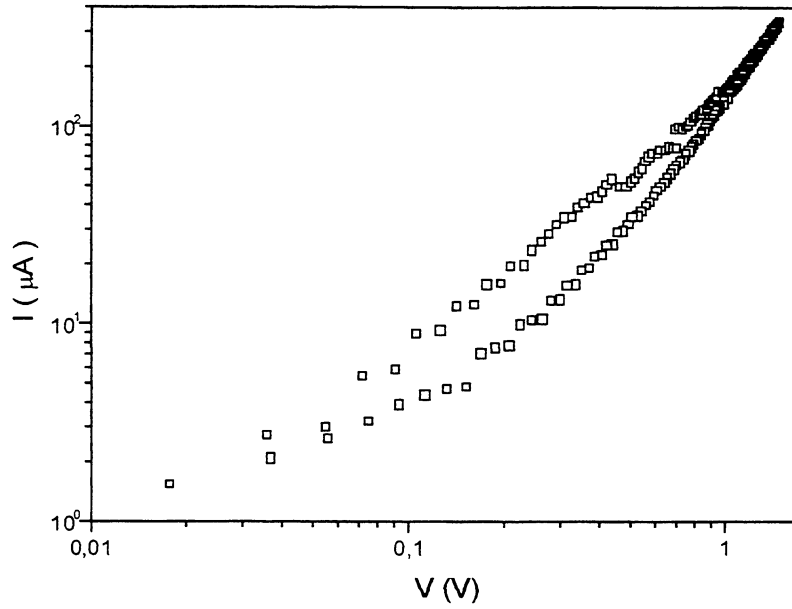


Figura 40 – Característica $\log I / (\log V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 4.2.1, aonde $V = V_{Al} - V_{Al}^{aterrado}$ de um dispositivo Al/PPV/Al, com um filme de espessura $43,1 \pm 3$ nm, com 40 camadas de PPV.

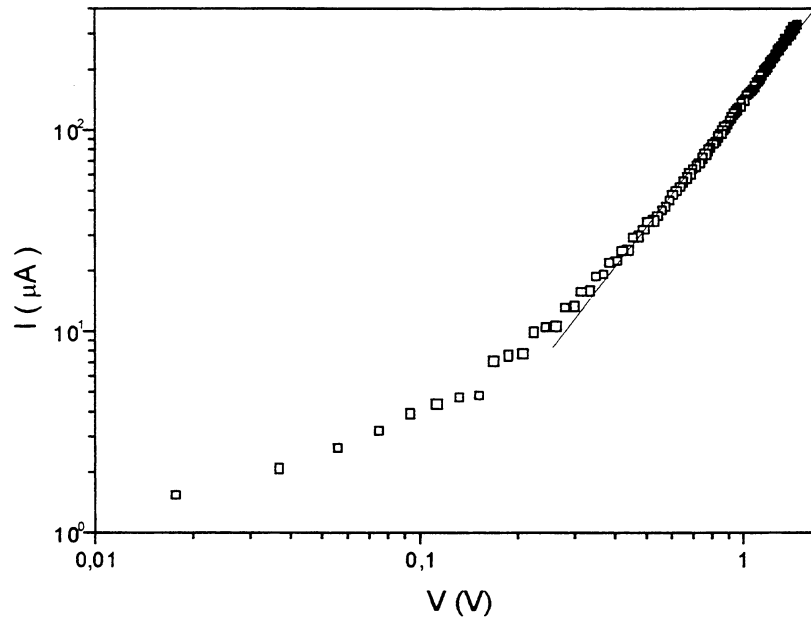


Figura 41 – Característica $\log I / (\log V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 4.2.1, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo Al/PPV/Al, com um filme de espessura $43,1 \pm 3$ nm, com 40 camadas de PPV. Os quadrados são os resultados experimentais, a linha contínua em vermelho é o ajuste

linear. A derivada $\left(\frac{\partial \log I}{\partial \log V} \right)$ do gráfico obtida através do ajuste linear é igual a 2,06.

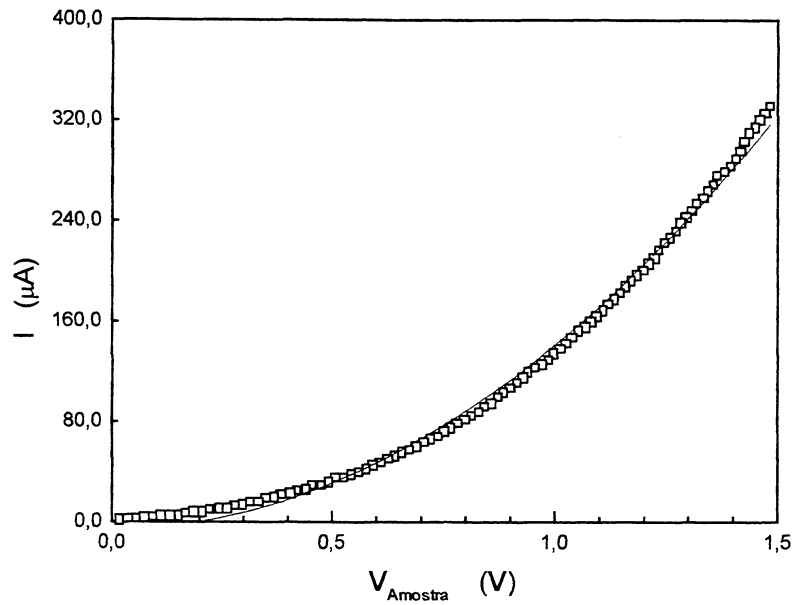


Figura 42 - Característica $I(V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 4.2.1, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo Al/PPV/Al, com um filme de espessura $43,1 \pm 3$ nm, com 40 camadas de PPV. Os quadrados são os resultados experimentais, a linha contínua em vermelho é o ajuste. Através do ajuste, tem-se o parâmetro $P2 = 1,5 \times 10^{-4} \text{ AV}^{-2}$.

Os dispositivos feitos na forma Cr/PPV/Al, com 40 camadas de PPV, entraram todos em curto circuito. A amostra com 60 camadas de PPV, teve comportamento ôhmico. Porém a amostra com 20 camadas de PPV, com espessura igual a $16,8 \pm 3,5$ nm, teve resultados que serão mostrados a seguir:

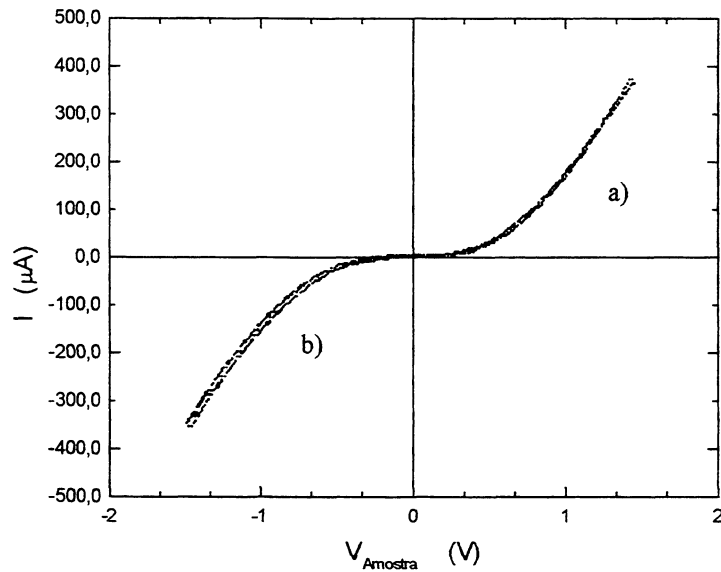


Figura 43 – Curva característica $I(V)$ aonde $V_{amostra} = V_{Al} - V_{Cr}^{aterrado}$ de um dispositivo Cr/PPV/Al, com um filme de espessura $16,8 \pm 3,5$ nm, com 20 camadas de PPV.

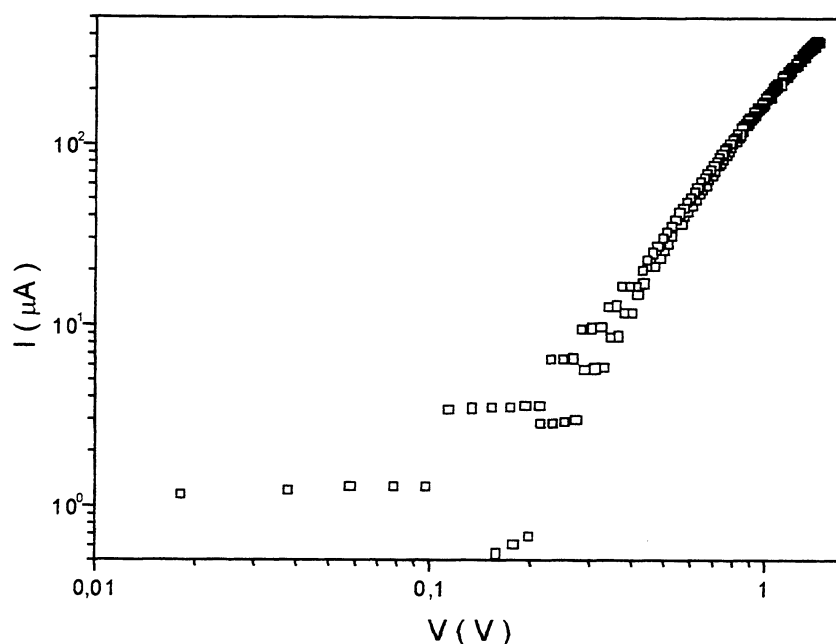


Figura 44 – Característica $\log I(\log V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 4.2.5, aonde $V = V_{Al} - V_{Cr}^{aterrado}$ de um dispositivo Cr/PPV/Al, com um filme de espessura $16,8 \pm 3,5$ nm, com 20 camadas de PPV.

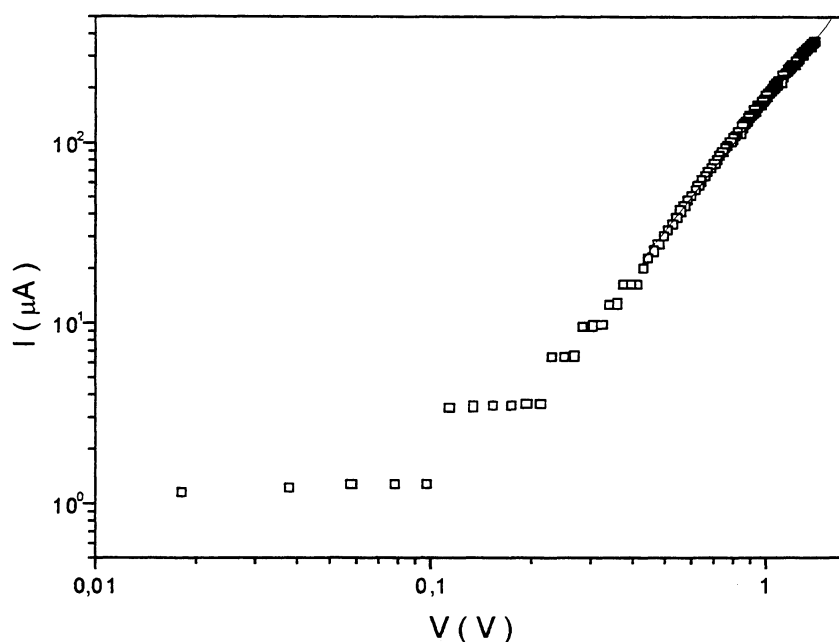


Figura 45 — Característica $\log I(\log V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 4.2.5, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo Al/PPV/Al, com um filme de espessura $16,8 \pm 3,5$ nm, com 20 camadas de PPV. Os quadrados são os resultados experimentais, a linha contínua em vermelho é o ajuste

linear. A derivada $\left(\frac{\partial \log I}{\partial \log V} \right)$ do gráfico obtida através do ajuste linear é igual a 2,3.

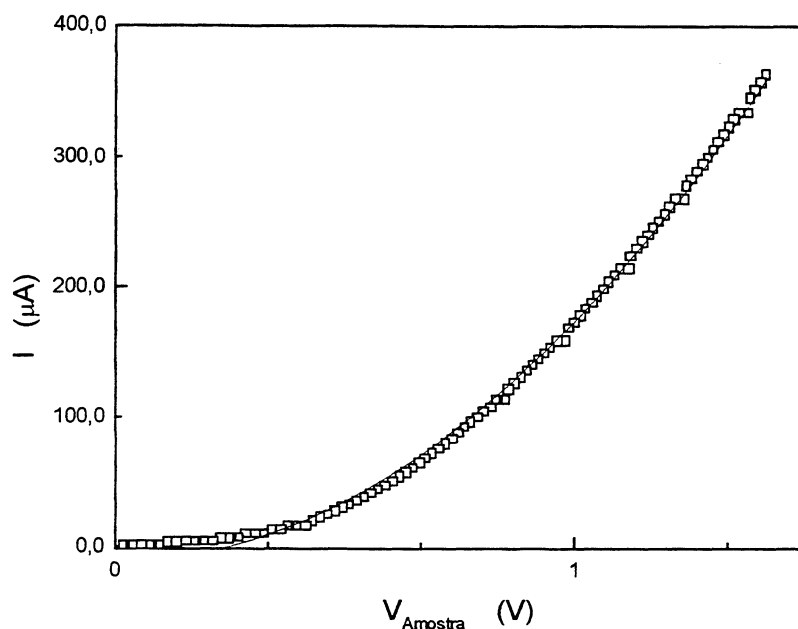


Figura 46 – Característica $I(V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 4.2.5, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo Cr/PPV/Al, com um filme de espessura $16,8 \pm 3,5$ nm, com 20 camadas de PPV. Os quadrados são os resultados experimentais, a linha contínua em vermelho é o ajuste. Através do ajuste, tem-se o parâmetro $P2 = 1,8 \times 10^{-4} \text{ AV}^{-2}$.

Foram feitas estruturas em sanduíches no formato de Cr/PPV/Al e Au/PPV/Al, pela técnica de deposição por centrifugação. Serão mostrados a seguir os gráficos e análises de Cr/PPV/Al.

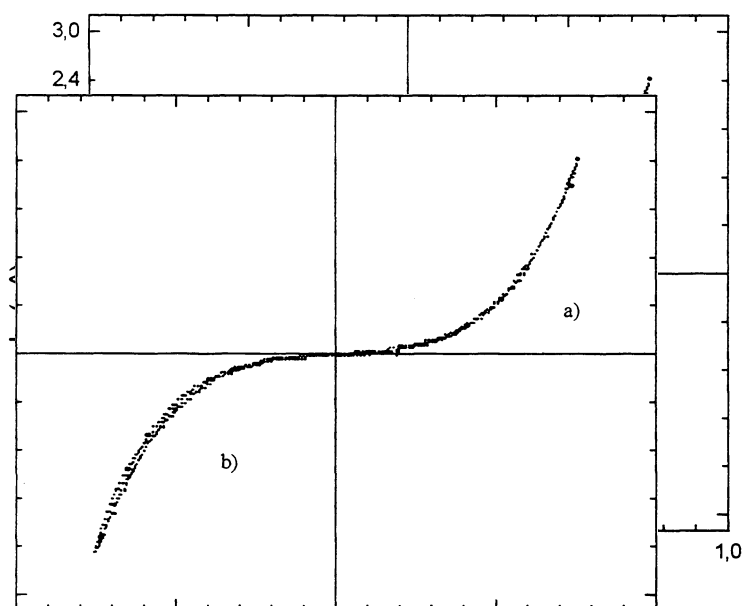


Figura 47 – Curva característica $I(V)$ aonde $V_{amostra} = V_{Al} - V_{Cr}^{\text{aterrado}}$ de um dispositivo Cr/PPV/Al, com um filme de espessura $38,6 \pm 18$ nm.

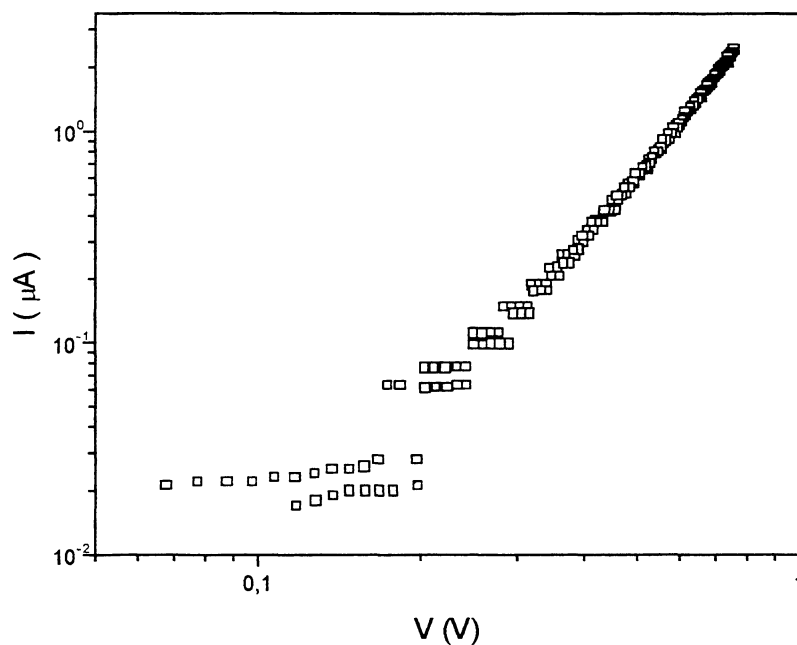


Figura 48 – Característica $\log I(\log V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 4.2.9, aonde $V_{amostra} = V_{Al} - V_{Cr}^{aterrado}$ de um dispositivo Cr/PPV/Al, com um filme de espessura $38,6 \pm 18$ nm.

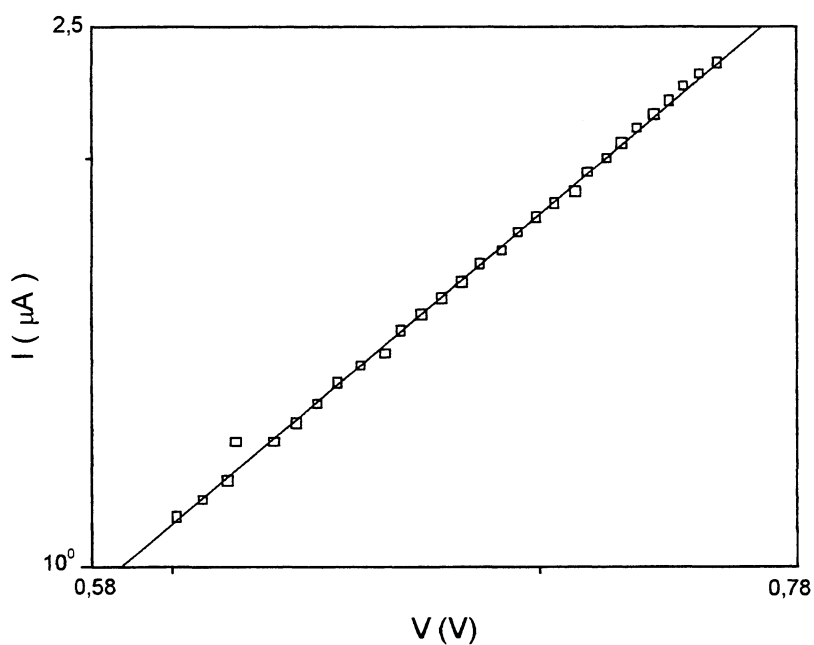


Figura 49 – Característica $\log I(\log V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 4.2.9, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo Cr/PPV/Al, com um filme de espessura $38,6 \pm 18$ nm. Os quadrados são os resultados experimentais, a linha contínua em vermelho é o ajuste linear. A derivada

$$\left(\frac{\partial \log I}{\partial \log V} \right) \text{ é igual a } 3,2.$$

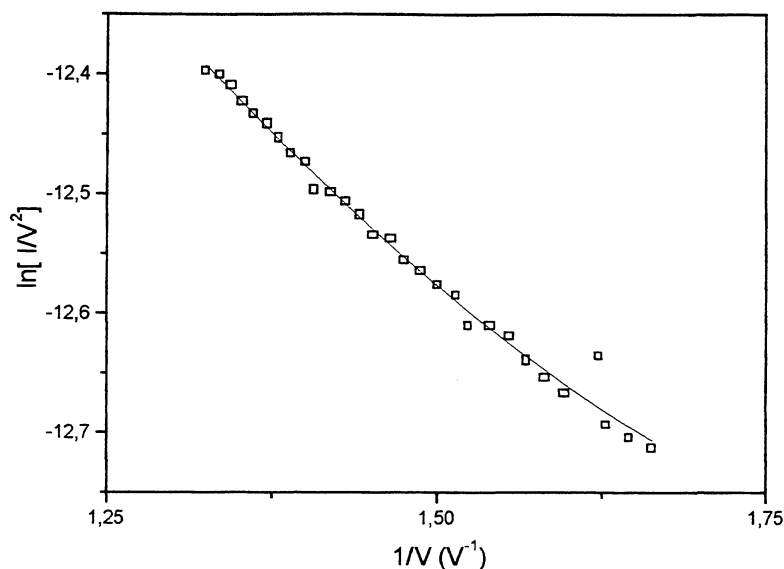


Figura 50 – Característica $\ln[I/V^2](1/V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 4.2.9, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo Cr/PPV/Al, com um filme de espessura $38,6 \pm 18$ nm. Os quadrados são resultados experimentais, a linha contínua em vermelho é o ajuste. Com o ajuste da equação 2.4.2.3, obtêm-se os parâmetros $P1=2,4$, $P2=5 \cdot 10^{-5}$ e $P3=1,3$. A temperatura é próxima a 300K, com uma altura de barreira igual a $\phi=0,2$ eV.

Porém no mesmo dispositivo foi obtido outro resultado o qual será mostrado a seguir. O diferente comportamento para uma mesma amostra será discutido no próximo capítulo.

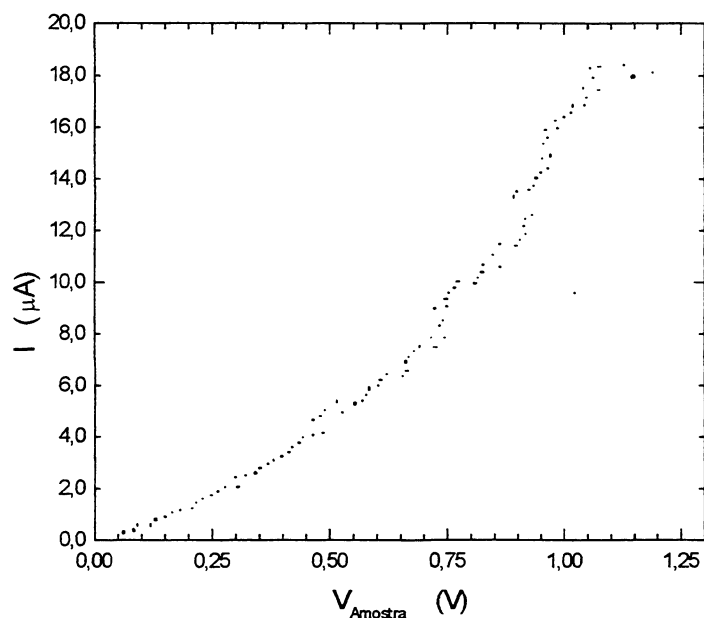


Figura 51 – Curva característica $I(V)$ aonde $V_{amostra} = V_{Al} - V_{Cr}^{aterrado}$ de um dispositivo Cr/PPV/Al, com um filme de espessura $40 \pm 10,3$ nm.

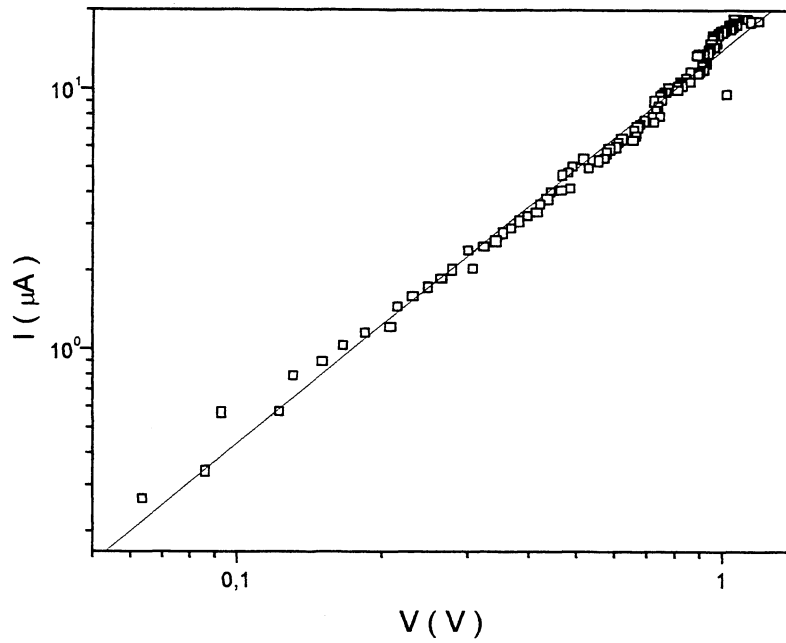


Figura 52 – Característica $\log I(\log V)$ da figura 42, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo Cr/PPV/Al, com um filme de espessura $40 \pm 10,3$ nm. Os quadrados são os resultados experimentais, a linha contínua em vermelho é o ajuste linear. A derivada $(\frac{\partial \log I}{\partial \log V})$ é igual a 1,5.

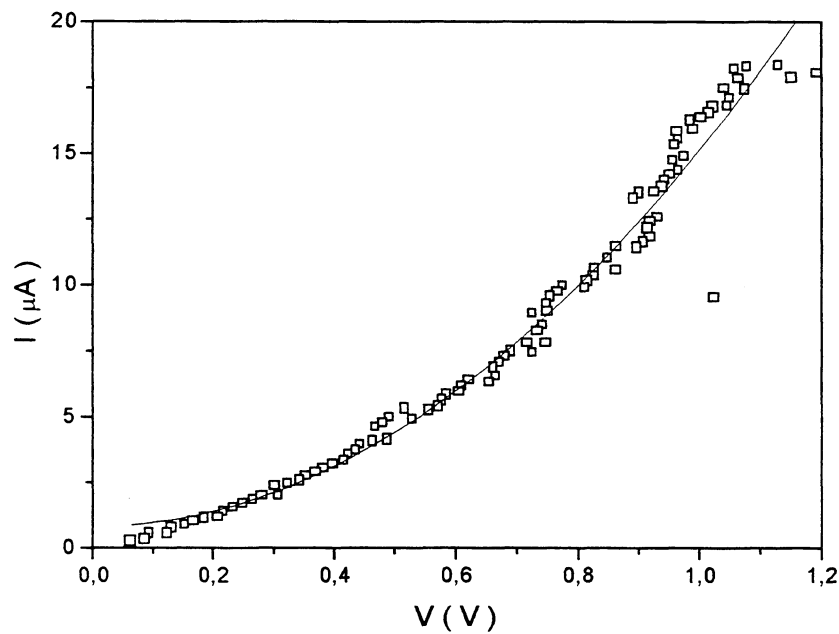


Figura 53 – Característica $I(V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 4.2.13 , aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo Cr/PPV/Al, com um filme de espessura $40 \pm 10,3$ nm. Os quadrados são os resultados experimentais, a linha contínua em vermelho é o ajuste. Através do ajuste, tem-se o parâmetro $P2 = 1 \times 10^{-5} \text{ AV}^{-2}$.

Resultados com os dispositivos no formato do sanduíche Au/ PPV/ Al.

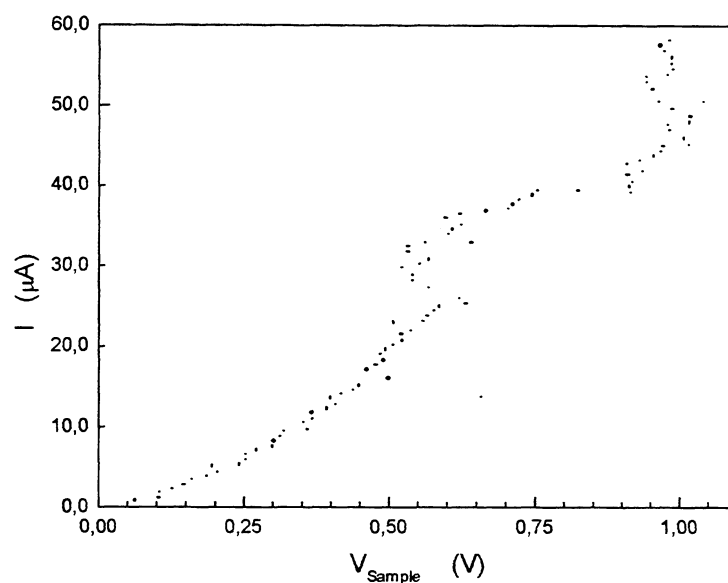


Figura 54 – Curva característica $I(V)$ aonde $V_{amostra} = V_{Al} - V_{Au}^{aterrado}$ de um dispositivo Au/PPV/Al, com um filme de espessura 138 ± 22 nm.

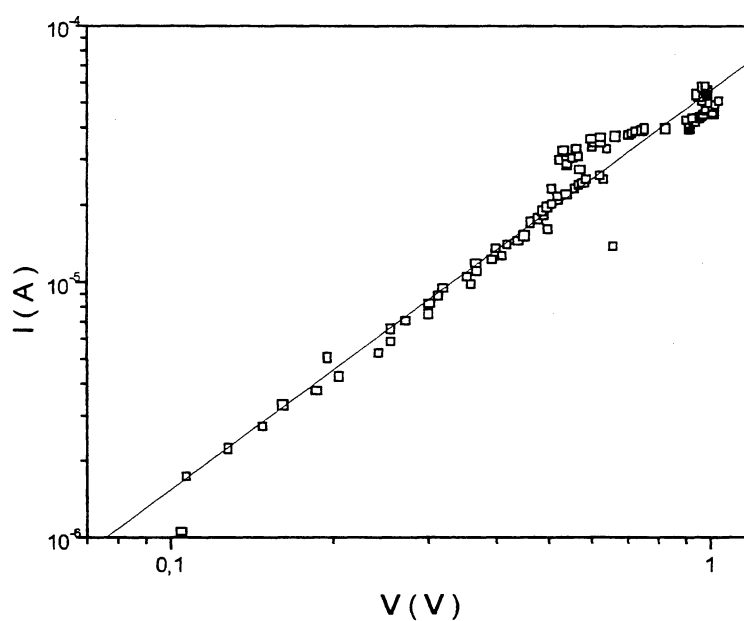


Figura 55 – Característica $\log I(\log V)$ da figura 54, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo Au/PPV/Al, com um filme de espessura 138 ± 22 nm. Os quadrados são os resultados experimentais, a linha contínua em vermelho é o ajuste linear. A derivada $(\frac{\partial \log I}{\partial \log V})$ é igual a 1,6.

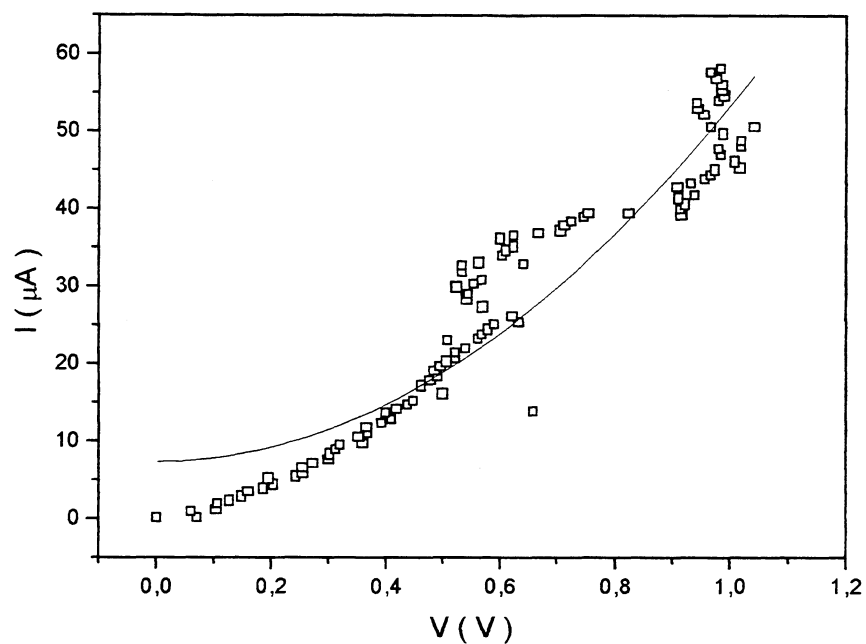


Figura 56 – Característica $I(V)$ da figura 4.2.16 , aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo Au/PPV/Al, com um filme de espessura 138 ± 22 nm. Os quadrados são os resultados experimentais, a linha contínua em vermelho é o ajuste. Através do ajuste, tem-se o parâmetro $P2 = 5 \times 10^{-5} \text{ A V}^{-2}$.

Em seguida serão apresentadas as tabelas com os valores calculados das mobilidades efetivas, com seus respectivos sanduíches e espessuras.

Estrutura	d (nm)	μ (m²s⁻¹V⁻¹)	Rugosidade (nm)
Al/ PPV/ Al	431 ± 30	9,5 x 10 ⁻¹³	3,5±0,7
Cr/ PPV/ Al	168 ± 35	1,25x10 ⁻¹¹	1,8±0,6

Tabela 3 – Valores das mobilidades efetivas das amostras feitas pela técnica de LB.

Estrutura	d (nm)	μ (m²s⁻¹V⁻¹)	Rugosidade (nm)
Au/ PPV/ Al	90±1,23	4,8 x 10 ⁻⁹	13,5±3,2
Au/ PPV/ Al	137,7±22	1,1 x 10 ⁻⁹	7,3±1,4
Au/ PPV/ Al	172±13	2,8 x 10 ⁻¹⁰	27,1±5,8
Au/ PPV/ Al	51,4±3,4	2,2 x 10 ⁻¹²	11,5±2,5
Cr/ PPV/ Al	117,3±11	5,4 x 10 ⁻¹⁰	10,2±2,3
Cr/ PPV/ Al	110±18,6	8,3 x 10 ⁻¹¹	44±6,2
Cr/ PPV/ Al	470±65	3,7 x 10 ⁻⁹	75±19
Cr/ PPV/ Al	300±25	6,5 x 10 ⁻¹⁰	53,5±23

Tabela 4 – Valores das mobilidades efetivas das amostras feitas pela técnica de centrifugação.

Porém para provar realmente que o comportamento da carga é o mecanismo de condução Carga Espacial, com todos os resultados deve-se plotar num mesmo gráfico, com tensão constante para espessuras diferentes, a característica de $J \times d$, como já foi explicado, e o qual é visto a seguir.

Não foi possível analisar amostras feitas pela técnica de centrifugação, com espessuras diferentes em estruturas Au/ PPV/ Al devido a dispersão de dados no gráfico, pois a derivada não fornece resultado igual a -3 .

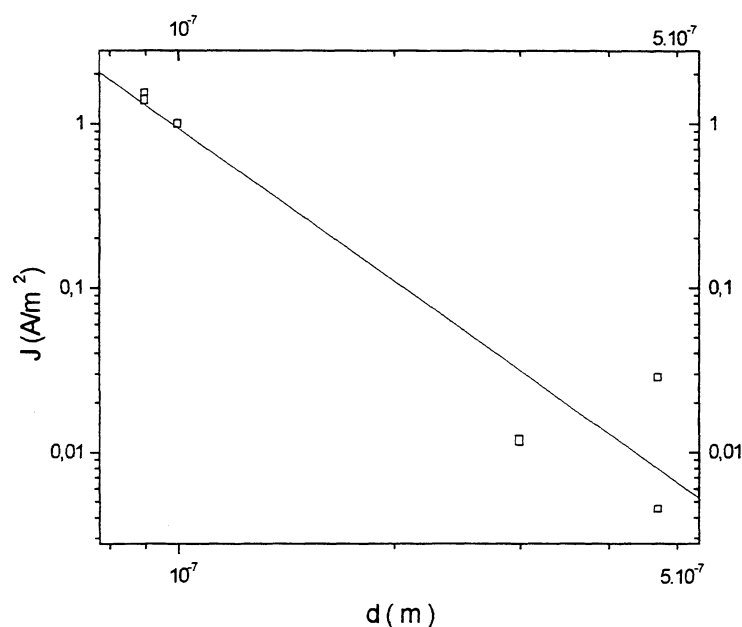


Figura 57 - Característica de $\log J(\log d)$ com $V_{amostra} = V_{Al} - V_{Cr}^{aterrado}$, com estrutura Cr/ PPV/ Al, com a técnica de deposição de centrifugação. A derivada $(\frac{\partial \log J}{\partial \log d})$ obtida do gráfico é igual a $-3,08$.

5. Discussão

5.1 Degradação

Neste capítulo são analisados objetivamente os resultados obtidos das propriedades elétricas dos filmes de poli[(p-estilbenilmetoxi)-estireno] PECPE e poli(p-fenileno vinileno) PPV.

Foi necessário variar os metais, para se obter funções trabalho diferentes e ser possível então, analisar várias estruturas de sanduíches Metal/ Polímero/ Metal, como já foi mencionado. Foram utilizados os metais: Al, Au, Cr, Ni, Pd e TO (óxido de estanho). As funções trabalho são citadas na tabela 1.

Em relação a figura 16, a fotografia de um contato degradado do dispositivo Al/PECPE/Al, pode-se concluir que apesar do alumínio ser um ótimo candidato a eletrodo injetor de portadores negativos em LEDs orgânicos ($\phi = 4,28\text{eV}$), dependendo do solvente utilizado, da umidade, do contato com o ar e da área do contato, ocorre a instabilidade da camada metálica fazendo então com que ela degrade rapidamente durante ou depois da medida elétrica. Este fenômeno também foi percebido no PPV feito pela técnica de deposição por centrifugação e já havia sido reportado na referência [35].

Nestes contatos onde o alumínio degrada durante a medida elétrica, pode-se coletar os dados durante a degradação. A seguir, têm-se gráficos de $I(V)$ para comparar a diferença de um contato que não está degradado e um contato degradado.

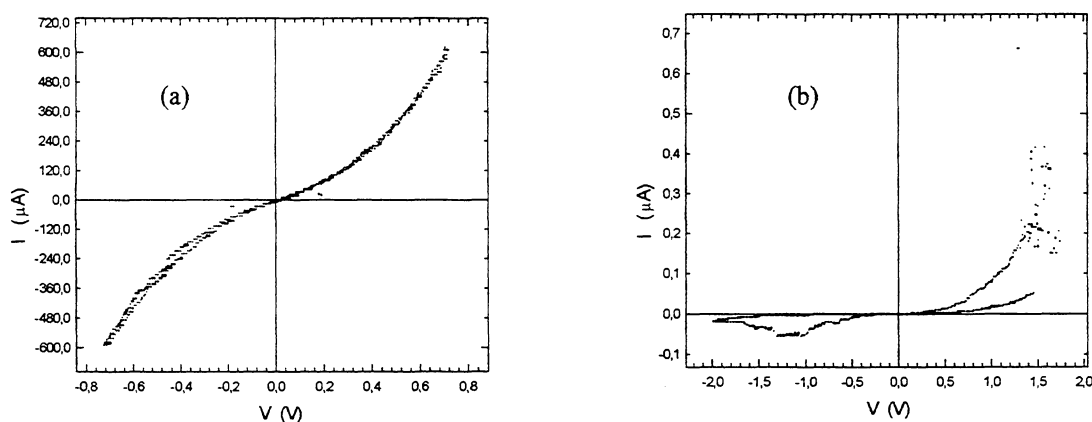


Figura 58– Característica $I(V)$ do dispositivo Al/ PECPE/ Al, de um contato que não degradou (a) e degradou (b) durante a medida elétrica.

Pode-se verificar que a análise de dados nos contatos que degradam, comprometem a verdadeira característica do comportamento do transporte da carga pelo polímero. Os gráficos dos bons contatos demonstram um comportamento completamente diferente dos gráficos dos contatos que não degradaram.

Ao analisar os dados do gráfico $I(V)$ dos dispositivos que degradaram, percebe-se o aumento do valor do coeficiente angular da derivada de $\log I(\log J)$, dando indício que a carga pode estar tunelando pela barreira. Então o gráfico $\ln(I/V^2)[I/V]$, fornece uma curva, que ao ser ajustada, fornece um valor para a altura de barreira. Porém ao verificar os dados da corrente elétrica no dispositivo, percebe-se que o dispositivo está limitando drasticamente a corrente elétrica, sendo assim mais resistivo que o próprio resistor. Esta característica demonstra que está ocorrendo tunelamento, isto é, o transporte está sendo limitado por injeção, como previsto no modelo Fowler-Nordheim. Isto não ocorre nos contatos que não tiveram o alumínio degradado.

Na figura 58, pode ser observado a altura de barreira ($\phi = 0,2$ eV), do lado esquerdo tem-se $\phi_{Al \text{ aterrado}}$ e do lado direito ϕ_{Al} do contato superior da amostra. Esse mesmo valor da altura de barreira do alumínio na literatura, está próximo de 1eV, mas o valor encontrado nesta tese é muito pequeno em relação a ele. Pela referência [36], pode-se concluir que a altura de barreira obtida não é o valor correto procurado, mas sim o valor estipulado pela camada de óxido do alumínio, a qual omite a verdadeira característica do comportamento da carga, que pode ser verificada em gráficos obtidos nos contatos sem a camada de óxido [36].

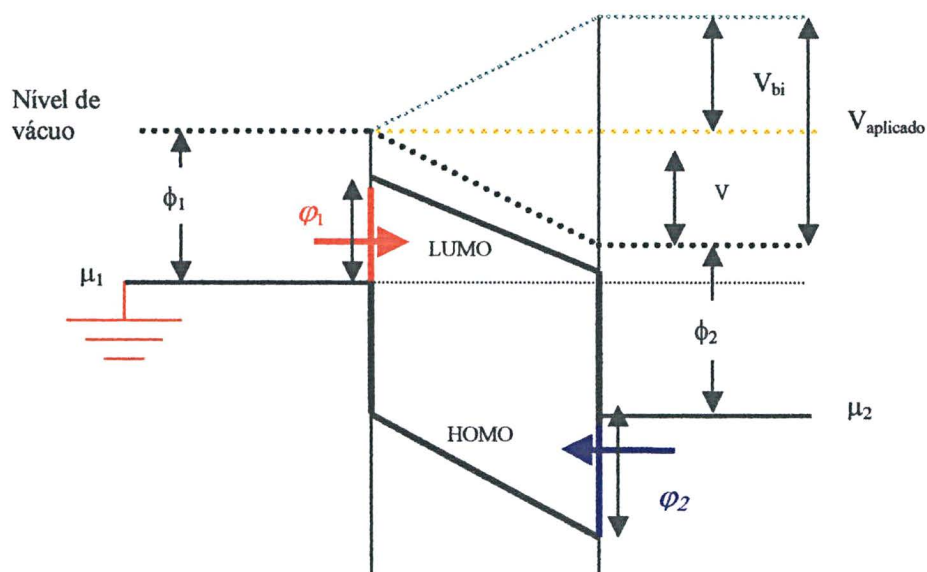


Figura 59 – Esquema simplificado para a injeção de portadores aonde existe uma diferença de potencial entre um eletrodo e outro. A seta em azul e vermelha indicam aonde ocorre a injeção e $V_{aplicado}$ é igual a $V_{bi} \pm V_{aplicado}$, μ_i é o potencial químico, V é proporcional a $E.d$, aonde E é o campo elétrico interno e d é a espessura do polímero, isto é, para contatos isolados, ϕ_i é a função trabalho do metal i , μ_i é o potencial químico e ϕ_i é a altura de barreira para a injeção de cargas do metal i para o polímero, a qual tem o valor encontrado menor do que a registrada na literatura.

Acredita-se que um dos problemas com a degradação de contatos em alumínio é o solvente. Para evitá-lo, aumenta-se o tempo de secagem no forno a vácuo, com temperatura próxima ao ponto de fusão do solvente. Aumenta-se a quantidade de alumínio na segunda evaporação, para que a área do contato seja a mesma, porém com maior espessura, dificultando o esfrelamento da camada metálica (degradação do eletrodo). Também foi utilizado uma menor pressão na câmara de evaporação, para diminuir ao máximo, a quantidade de oxigênio durante a evaporação do metal. Talvez seria necessário fazer medidas em vácuo, também para evitar os problemas com o oxigênio, porém surgem outros problemas, como por exemplo, o polímero começa a descolar do substrato.

5.2 Discussão sobre o PECPE

Para verificar os resultados, as melhores estruturas estão explicadas por primeiro, devido a comprovação do comportamento como Carga Espacial.

5.2.1 Resultados para os dispositivos Al/ PECPE/ Al e TO/PECPE/Al.

O alumínio tem uma boa aderência sobre o PECPE, indicando que ocorre algum tipo de ligação química entre os materiais. A boa aderência é uma característica muito desejável em um dispositivo, pois a falta de adesão entre o eletrodo e a camada ativa, pode levar a necessidade de um encapsulamento especial que deve aumentar o custo de produção de dispositivos comerciais, o que é indesejável [11].

Com a falta de aderência do polímero sobre o metal surge regiões aonde não há filme, provocando o contato entre os eletrodos, formando um curto-circuito, prejudicando a leitura das medidas elétricas. Isto impossibilita a análise do dispositivo.

O dispositivo Al/ PECPE/ Al fornece resultados e características reprodutíveis. Todos os gráficos tiveram suas derivadas próximas ou iguais a 2 o que é um forte indício de carga espacial, mas não é o suficiente para afirmar o comportamento.

Para confirmar que o mecanismo limitante do processo de transporte é o de carga espacial, é necessário verificar se amostras de espessuras diferentes comportam-se da mesma maneira. Neste caso, é preciso verificar entre elas uma relação proporcional em $\log J(\log d)$, pois analisando o valor da derivada $\frac{\partial \log J}{\partial \log d}$ através da fórmula 6, sabe-se que o valor deve ser igual a -3. Da figura 38, obteve-se $\frac{\partial \log J}{\partial \log d} = -3.03$, confirmando o comportamento do transporte, como limitado por Carga Espacial

Em relação ao óxido de Estanho (TO), o qual é produzido no grupo de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos da UFPR, pode ser observado o mesmo comportamento que na estrutura Al/PECPE/Al.

O TO tem sua aderência muito grande em relação aos outros metais estudados neste tese. Sendo muito estável, auxilia na construção dos dispositivos, tornando-se fácil obter

resultados reprodutíveis. Além de ser uma camada transparente que permite a observação da luz emitida pelo dispositivo.

Em algumas amostras de TO/PECPE/Al, como o Al/PECPE/Al, ocorreu degradação em certos contatos, como já foi explicado anteriormente. Logo a altura de barreira calculada também provém da camada de óxido formada pelo alumínio degradado.

Os resultados com características $\log I(\log V)$ tiveram suas derivadas próximas ou iguais a 2 o que é um forte indício de carga espacial. Da dependência $\log J(\log d)$ obteve-se o valor da derivada através da fórmula 6 igual a $-2,9$. Comprova-se então que o mecanismo limitante no processo de transporte neste dispositivo TO/PECPE/Al é a formação de Carga Espacial.

5.2.2 Resultados para os dispositivos Au/PECPE/Al, Cr/PECPE/Al em temperatura ambiente e a uma temperatura de 95K.

Há uma baixa aderência demonstrada pela camada de ouro em relação ao substrato, porém com muito cuidado, é possível construir um dispositivo Au/ PECPE/ Al e medi-lo eletricamente. A solução encontrada neste trabalho para melhorar a aderência e evitar o curto circuito, é diminuir a espessura da camada metálica, isto é, diminuir a quantidade de ouro na evaporação ao ponto de ficar uma camada quase transparente.

O dispositivo Au/ PECPE/ Al tem seus resultados e características considerados reprodutíveis. As derivadas $\frac{\partial \log I}{\partial \log V}$ estão próximas de 2 dando indício de efeito carga espacial no mecanismo de carga elétrica. Os resultados com amostras de diferentes espessuras, em $\log J(\log d)$, como já foi explicado na discussão do dispositivo Al/PECPE/Al, demonstraram um grande espalhamento de pontos, não permitindo o ajuste da curva, não sendo possível verificar o valor da derivada igual a -3 , e comprovar o mecanismo de a carga espacial neste dispositivo Au/PECPE/Al.

Nos dispositivos de formato sanduíche Cr/ PECPE/ Al, foi o de maior reprodutibilidade, mas também ocorreram alguns contatos degradados com o alumínio. Em relação a sua aderência sobre a lamínula, é excelente, facilitando muito o manuseio em dispositivos.

O dispositivo Cr/ PECPE/ Al também é considerado reprodutível e as características $I(V)$ fornecem um forte indicio de carga espacial regendo o comportamento da carga. Mas ao tentar analisar amostras de espessuras diferentes, também não foi possível avaliar a derivada $\frac{\partial \log J}{\partial \log d}$.

Foi construído também um dispositivo Cr/ PECPE/ Al para medidas em baixas temperaturas, em atmosfera de nitrogênio. Foi constatado que quanto menor a temperatura, melhor o comportamento do dispositivo. Ao diminuir a temperatura, observa-se o aumento da corrente elétrica no dispositivo, i.e. a condutividade elétrica torna-se maior.

Ao analisar a fórmula 12, pode-se verificar menor a temperatura, maior a mobilidade efetiva dos portadores. Isso pode ser visto nos gráficos abaixo, aonde foi variada a temperatura para um mesmo contato.

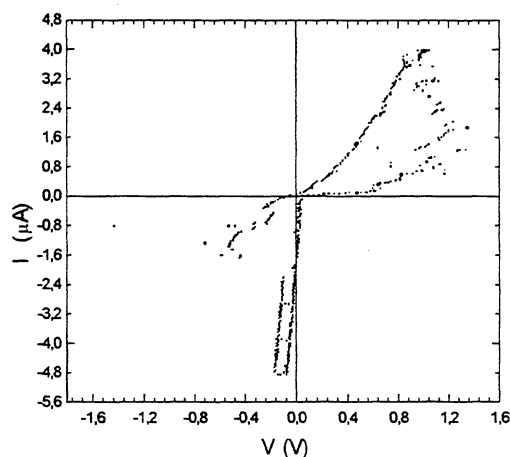


Figura 60 – Característica $I(V)$ do dispositivo Cr/ PECPE/ Al, em temperatura ambiente.

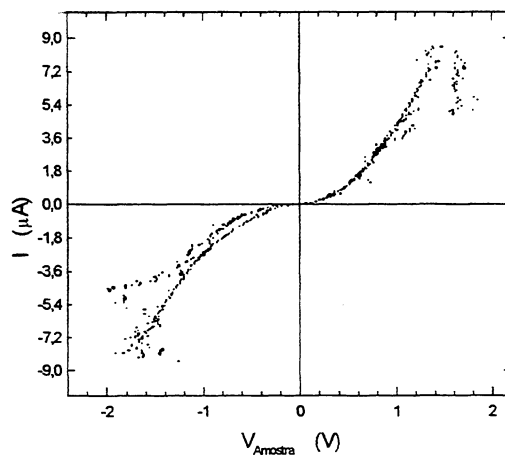


Figura 61 – Característica $I(V)$ do mesmo dispositivo Cr/ PECPE/ Al, em baixa temperatura, 94,6K.

Através do parâmetro $P2$ já explicado, podemos calcular a mobilidade efetiva, $\mu_{\text{eff}} = (4,3 \pm 0,95) \times 10^{-12} \text{ m s}^{-1} \text{ V}^{-1}$, para os dados a baixa temperatura.

5.2.3 Resultados para o dispositivo Ni/ PECPE/ Pd.

Nos dispositivos Ni/PECPE/Pd, não foi possível a análise de suas medidas elétricas, pois todos os contatos entraram em curto circuito.

5.3 Discussão sobre o PPV pela técnica de deposição LB.

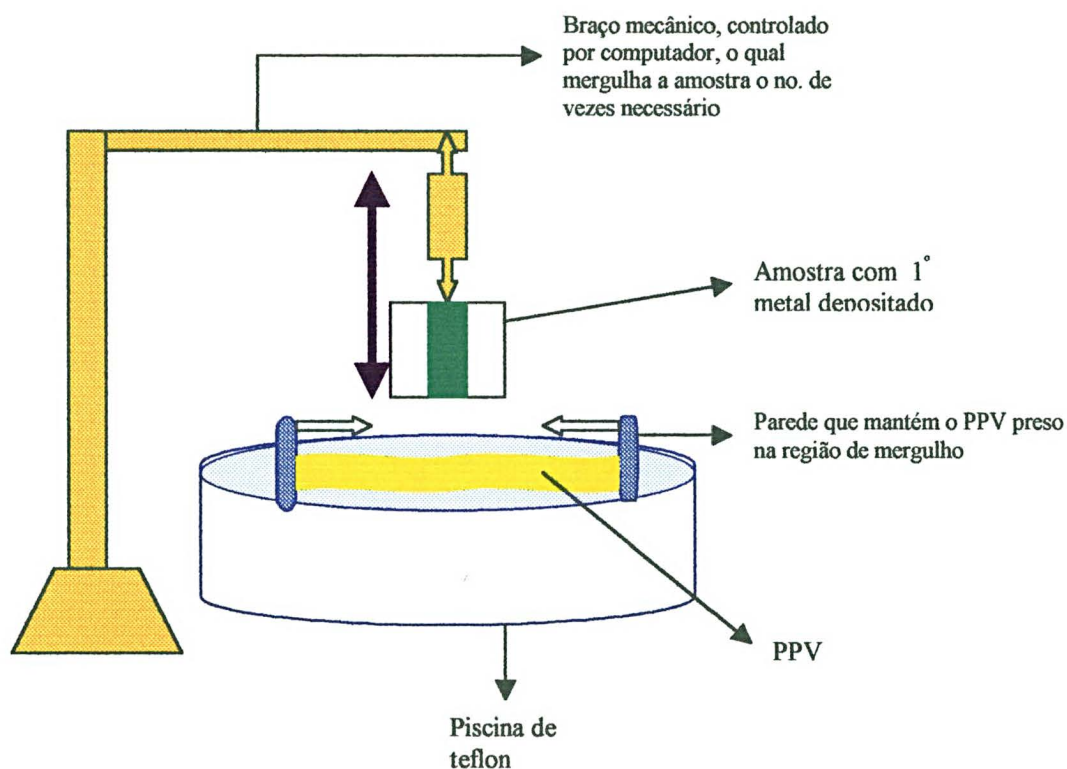


Figura 62 – Esquema da idéia básica do aparato da técnica de deposição por LB.

Devido a imersão da amostra na piscina de teflon, como já foi explicado no capítulo 2, pode-se concluir que no dispositivo final não há proporcionalidade direta entre o número de camadas e a espessura do filme polimérico, ver tabela 5.

Estrutura	No. camadas	Espessura (nm)
Cr/PPV/Al	20	17 ± 4
Al/PPV/Al	40	43 ± 3
Cr/PPV/Al	60	51 ± 9

Tabela 5 – Valores de espessuras, números de camadas poliméricas e estruturas de amostras produzidas pela técnica de deposição LB.

A amostra é imersa perpendicularmente no PPV, como pode ser visto na figura 62, quantas vezes (20, 40 e 60, neste caso) é programado no computador central do equipamento, com o mesmo tempo de descida e subida do braço mecânico em todos os números de camadas poliméricas.

Não foi observada a uniformidade por toda a amostra por causa da viscosidade do polímero, devido a não aderência imediata no substrato, pois para obter-se o filme em estado sólido ainda é necessário a conversão de 2h a uma temperatura de 250°C, em atmosfera de argônio, como já foi explicado na parte experimental. Como o polímero é aplicado perpendicularmente ao substrato, e seu processo de secagem é muito demorado, o excesso da solução escorre permitindo falhas de deposição, aparecendo o acúmulo em certas regiões, provocando a falta de uniformidade do filme polimérico por inteiro, como mostra o exemplo da figura 63.

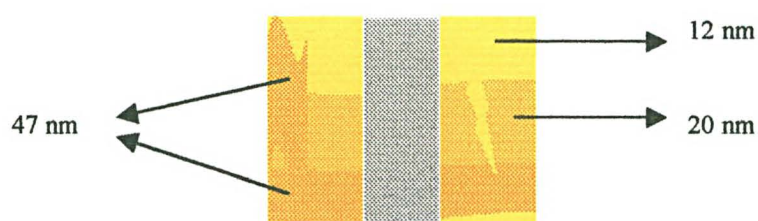


Figura 63 – Aspecto final da amostra depois de todas as imersões programadas pelo computador.

Então o valor da espessura para uma única camada de PPV com as outras camadas sucessivas de polímero não são idênticas, formando ao todo um filme irregular por toda a amostra.

5.3.1 Resultados para os dispositivos Al/ PPV/ Al e Cr/ PPV/ Al.

As amostras de 20 e 60 camadas de PPV não tiveram seus contatos medidos eletricamente devido a problemas com curto-circuito.

Com o dispositivo feito com 40 camadas de PPV, foi obtido o comportamento da curva $I(V)$, aonde foi verificado a derivada da curva de $\log I(\log V)$ próximo de 2, dando o indício de carga espacial. Isto pode ser verificado nos gráficos das figuras 41 e 42. O dispositivo Al/PPV/Al tem seus resultados e características considerados reprodutivos. Os resultados com amostras de diferentes espessuras, em $\log J(\log d)$, como já foi explicado na discussão do dispositivo Al/PECPE/Al, não pode se analisado devido ao número de amostras com diferentes espessuras.

No caso do dispositivo de Cr/PPV/Al, a amostra de 40 camadas de PPV não teve seus contatos medidos eletricamente devido a problemas com curto-circuito.

Com os dispositivos feitos com 20 camadas de PPV, foram obtidos comportamentos $I(V)$ que apresentam a derivada da curva de $\log I(\log V)$ próximo a 2, dando o indício de carga espacial, gráficos das figuras 45 e 46. Pelo mesmo motivo do dispositivo Al/PPV/Al com 40 camadas, não foi possível verificar $\log J(\log d)$.

5.4 Discussão sobre o PPV pela técnica de deposição por centrifugação.

5.4.1 Resultados para o dispositivo Cr/ PPV/ Al.

Ao analisar os gráficos dos dispositivos Cr/ PPV/ Al, verifica-se as características $I(V)$ com derivadas $\frac{\partial \log I}{\partial \log V}$ próximas de 2.

Para confirmar que no dispositivo Cr/ PPV/ Al, o mecanismo limitante do processo de transporte é o de carga espacial, é necessário verificar se amostras de espessuras diferentes comportam-se da mesma maneira. Da dependência $\log J(\log d)$ obteve-se o valor da derivada através da fórmula 6 igual a $-3,08$. Comprova-se então que o mecanismo limitante no processo de transporte neste dispositivo é a formação de Carga Espacial.

Ao analisar os gráficos $I(V)$, figuras 49 e 50, percebe-se o aumento do valor do coeficiente angular da derivada de $\log I(\log J)$, maior que 2,0, dando indício que a carga pode estar tunelando pela barreira. Então o gráfico $\ln(I/V^2)[I/V]$, fornece uma curva, que ao ser ajustada, fornece um valor para a altura de barreira.

Como já foi explicado no dispositivo Al/ PECPE/ Al, através da figura 52, pode ser observado o valor da altura de barreira (ϕ) mencionada diferente do valor encontrado na literatura e pela referência [36]. Então pode-se concluir que essa altura de barreira obtida no dispositivo Cr/PPV/Al também não é o valor correto procurado, mas sim o valor estipulado pela camada de óxido do alumínio, a qual omite a verdadeira característica do comportamento da carga, que pode ser verificada em gráficos obtidos com contatos sem a camada de óxido [36].

O problema com degradação de eletrodos alumínio neste caso também é o solvente, pois houve um erro na preparação da solução do PPV. Ao invés de tratá-lo com o solvente Metanol, foi utilizado Etanol, o qual reagiu muito com o metal evaporado no dispositivo.

5.4.2 Resultados para o dispositivo Au/ PPV/ Al.

No dispositivo Au/PPV/Al, todos os resultados tiveram suas derivadas $\frac{\partial \log I}{\partial \log V}$ próximos de 2. Mas ao tentar analisar amostras de espessuras diferentes, também não foi possível avaliar a derivada $\frac{\partial \log J}{\partial \log d}$ e provar que o mecanismo limitante do processo de transporte é o de carga espacial, devido ao espalhamento de pontos no gráfico, não permitindo o ajuste necessário para tal análise.

O objetivo em relação ao PPV é comparar as duas técnicas de deposição e verificar qual é a melhor para a construção de dispositivos optoeletrônicos com melhores características elétricas. A técnica de LB fornece um filme mais bem definido sobre o substrato, em relação à aparência e à rugosidade. Porém o número de camadas não é proporcional a espessura, devido a viscosidade do polímero como já foi explicado, pois pode-se lembrar que amostra é mergulhada perpendicularmente.

Em relação aos filmes preparados pela técnica de deposição LB, os filmes possuem maior orientação molecular, e é esperado que a condutividade e a cristalinidade seja muito maior que filmes produzidos por deposição de centrifugação [37].

O lado positivo dos dispositivos produzidos pela técnica LB nesta tese, é que não apresentam contatos degradados, mas infelizmente apresentam muitos contatos em curto circuito, devido a existência de áreas em que o filme não possui espessura suficientemente para conseguir isolar os metais utilizados. Este problema surge devido a falta de uniformidade do filme pela amostra toda.

O número de amostras produzidas em laboratório é maior do que os citados neste trabalho, foram escolhidos um número menor de gráficos para a dissertação. Para a análise da mobilidade efetiva dos portadores de carga, nas técnicas de deposição LB e centrifugação, em diferentes estruturas, contudo foi utilizado a mobilidade efetiva média para discussão, e que são as seguintes:

Estrutura (Técnica)	$\mu_{\text{eff}} (\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1})$
Al / PPV / Al (LB)	$9,5 \cdot 10^{-13}$
Cr / PPV / Al (LB)	$1,3 \cdot 10^{-11}$
Au / PPV / Al (Centr.)	$(1,6 \pm 1,9) \times 10^{-9}$
Cr / PPV / Al (Centr.)	$(1,2 \pm 1,4) \times 10^{-9}$

Tabela 6 – Valores das mobilidades efetivas médias das estruturas Metal/Polímero/Metal, nas técnicas de deposição LB e centrifugação.

Pode-se verificar uma diferença nos valores para as mobilidades efetivas de amostras com mesmo formato na técnica de deposição por centrifugação, mas ao calcular a mobilidade efetiva média e reparar os resultados das tabelas 3 e 4, é possível verificar a insegurança dos resultados.

Os dispositivos feitos pela técnica de deposição por centrifugação mostram maior mobilidade efetiva dos portadores, em relação ao valor da média dos dispositivos feitos técnica de deposição por LB. Logo a condutividade dos filmes feitos por LB, é menor que os feitos por centrifugação, contrariando os resultados encontrados na literatura [37]. Porém é preciso verificar que a escolha do polímero precursor, os solventes utilizados foram diferentes, água e etanol, e as condições de conversão tem forte efeito na mobilidade e o aumento do tempo na conversão do PPV, reduz drasticamente a mobilidade efetiva dos portadores de carga [38].

6. Conclusão

Filmes com o polímero poli([p-estilbenilmetoxi)-estireno) PECPE, foram produzidos e caracterizados para estudar a sua importância na construção de dispositivos optoeletrônicos, pois ao ser um LED que tem a possibilidade de emitir na região do azul é muito importante para área em estudo.

Através da construção de dispositivos com diversos tipos de sanduíches; Al/PECPE/Al, Au/PECPE/Al, TO/PECPE/Al e Cr/PECPE/Al, foi possível obter as características elétricas do polímero. Os valores da mobilidade efetiva dos portadores podem ser vistos na tabela 2.

O transporte da carga elétrica é analisado através dos gráficos com características $I(V)$, permitindo concluir que o mecanismo que rege o transporte da carga no polímero PECPE é a Carga Espacial, podendo então ser possível obter a mobilidade efetiva dos portadores de carga.

Conclui-se também que dispositivos que apresentaram dados com características $\ln[I/V^2](1/V)$, em ambos os polímeros estudados, tem altura de barreira calculada menor do que consta na literatura. Com a degradação dos contatos acredita-se que a altura de barreira é determinada pela camada de óxido, formado pela degradação do metal alumínio.

A mobilidade efetiva varia para amostras com o mesmo formato e com várias espessuras, não permitindo uma análise mais segura sobre ela. Aparentemente isto ocorre devido a umidade do ar, o tempo de secagem do polímero, o solvente utilizado. São várias fontes que podem prejudicar os resultados dos dispositivos.

Em relação ao poli(p-fenileno vinileno) (PPV), conclui-se que as duas técnicas de deposição, LB e Centrifugação, apresentam o mesmo mecanismo final limitante do processo de transporte: Carga Espacial. Apesar de obter melhor aparência nos filmes feitos por LB, os filmes feitos por centrifugação têm melhores e maiores áreas ativas para medidas elétricas, aonde a maioria dos contatos funcionam, o que não acontece com os filmes feitos por LB. Maiores áreas ativas se tornam complicados na técnica por LB por causa da falta de uniformidade por toda a amostra.

As mobilidades médias efetivas dos portadores de carga calculados nos dispositivos nas duas técnicas, apresentam uma variação de grandeza entre elas. Filmes feitos pela

técnica de deposição por centrifugação apresentam maior mobilidade média efetiva e condutividade do que por LB. Logo a técnica por LB se torna extremamente cara, de difícil acesso e muito complicada no manuseio para a construção do dispositivo comparando-o com a técnica por centrifugação.

É portanto muito mais vantajoso trabalhar com a técnica de centrifugação devido a facilidade do manuseio do equipamento, o tempo menor necessário para deposição do polímero. O custo para manter o equipamento em funcionamento é muito menor do que pode a técnica LB proporcionar.

As características apresentadas por filmes feitos com deposições diferentes, são as mesmas em relação ao mecanismo de transporte da carga, e a área polimérica depositada por centrifugação no substrato é mais rugosa do que por LB, porém a área é muito maior e mais ativa para análises elétricas, reduzindo o material gasto para a construção de dispositivos optoeletrônicos.

7. Trabalhos Futuros

- Investigar mais profundamente os mecanismos de transporte em dispositivos com o polímero PECPE, com medidas elétricas em temperaturas baixas. Isso possibilitará a verificação da mobilidade efetiva dos portadores na presença de menores temperaturas.
- Investigar o dispositivo TO/ PECPE/ Al, para estudar a eletroluminescência deste polímero, devido a ser um LED que tem a possibilidade emitir na região do azul.
- Construir dispositivos TO/ PPV/Al, aonde o PPV é feito na técnica LB, e verificar se a eletroluminescência é comparável com o PPV depositado pela técnica de centrifugação.

8. Referências Bibliográficas

- [1]. Mattoso, L. H. C. , Polímeros Ciência e Tecnologia, **3**,6 (1996).
- [2] Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, Q. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L. e Holmes, A. B. , Nature, **34**, 539 (1990).
- [3] Garnier, F.; Hajlaoui, R., Yassar Yassar, A. e Srivastava, P. , Science, **265**, 1684 (1994).
- [4] Yu, G.; Pakbaz, K. e Heeger, A. J.,- J. Electron. Mater., **23**, 925 (1994).
- [5] Yu, G.; Pakbaz, K. e Heeger, A. J., J. Appl. Phys. , **64**, 3422 (1994).
- [6] Heeger, A. J., Trends in Polymer Science, **3**, 39 (1995)
- [7] Arias, A. C.; Hümmelgen, I. A.; Meneguzzi, A. e Ferreira, C. A. , Adv. Mat., **9**, 972 (1997).
- [8] Berggren, M.; Dodabalapur, A.; Slusher, P. E. e Bao, Z., Nature, **389**, 466 (1997).
- [9] Shirakawa, H; Louis, E. J.; Mac Diramid, A. G.; Chiang, C. K. e Heeger, A. J., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 578 (1977).
- [10] Yang, Y.; Pei, Q. e Heeger , J. Appl. Phys., **79** , 974 (1996).
- [11] Berton, R. – Dissertação de Mestrado em Ciências, UFPR, Curitiba (1998).
- [12] Vaeth, K. M. e Jensen, K. F. , Advan. Mater. **9** , 490 (1997).
- [13] Vaeth, K. M. e Jensen, K. F., Appl. Phys. Lett. **71**, 2091 (1997).

- [14] Wen, W. K.; Jou, J. H.; Chiou, J. F.; Chang, W. P. e Whang, W. T. , Appl. Phys. Lett. **71** , 1302 (1997).
- [15] Baldo, M. A.; Kozbov, V. G.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; Ban, V. S.; Koene, B. e Thompson, M. E. Low, Appl. Phys. Lett. **71** , 3033 (1997).
- [16] Herold, M.; Gmeiner, J e Schwoerer, M., Acta Pol. **45**, 392 (1994).
- [17] Pontes, R. S. – Dissertação de Mestrado em Ciências, IFSC, São Carlos (1999).
- [18] Hümmelgen, I. A.; Roman, L. S.; de Lima, J. R., Polímeros, Ciência e Tecnologia **55**, jul/set (1998).
- [19] Roman, L. S. – Dissertação de Mestrado em Ciências, UFPR, Curitiba (1996).
- [20] de Lima, J. R.- Dissertação de Mestrado em Ciências, UFPR, Curitiba (1997).
- [21] Arias, A. C. – Dissertação de Mestrado em Ciências, UFPR, Curitiba (1997).
- [22] Fou, A. C.; Onitsuka, O.; Ferreira, M., Rubner, M. F. e Hsich , J. Appl. Phys. **79** , 1701 (1996).
- [23] Parker, I. D. , J. Appl. Phys. **75**, 1656 (1994).
- [24] Aguiar, M.; Hu, B.; Karasz, F. E. e Akcelrud, L. , Macromolecules **29**, 3161 (1996).
- [25] Lamb, D. R.; M. A., Electrical Conduction Mechanisms in Thin Insulating Films, edit. Methuen and CO ltd (1967).
- [26] Electrical Transport in Solids; Cao,K. C. e Hwang, W; Pergamon (1981).

- [27] Dongge Ma; Hümmelgen I. A.; Jing, X.; Wang D.; Hong, Z., Wang, L.; Zhzao, X. e Wang, F. , Braz. J. Phys., no prelo.
- [28] Pai, D. M.; Janus, J. F. e Slotka, M., J. Phys. Chem. **88**, 4714 (1984).
- [29] Schein, L. B., Phil. B **65**, 795 (1992).
- [30] Bozano, L.; Carter, S. A.; Scott, J. C.; Malliaras, G. G. e Brock, P. J., Appl. Phys. Lett. **74**, 1132 (1999).
- [31] Dunlap, D. H.; Parris, P. E. e Kenkre, V. E., Phys. Rew. Lett. **77**, 542 (1996).
- [32] Hümmelgen, I. A.; Roman, L. S.; Nart, F. C. e Lemos de Sá, E., Appl. Phys. Lett. **68** , 3194 (1996).
- [33] Fowler, R. H. e Nordheim, L. , R. Soc. London, Ser. A **119**, 173 (1928).
- [34] Köehler, M. and Hümmelgen, I. A., Appl. Phys. Lett. **70** (1997).
- [35] Broms, P.; Johansson, N.; Gymer, R. W.; Graham, S. C.; Friend, H. e Salaneck, W., Advan. Mater. **11** , 826 (1999).
- [36] Koehler, M. – Comunicação privada.
- [37] Briers, J.; Cos, P.; Geise, H. J.; Mertens, R.; Nagels, P.; Zhang, X. B.; Tendeloo, G. V.; Herrebout, W. e Van der Veken, B.; Polymer, **35**, 4569 (1994).
- [38] Hsieh, B. R.; Antoniais, H., Abkowita M. A. e Stolka, M., Polymer, **33**, 414 (1992).
- [39] L. S. Roman, I. A. Hümmelgen, F. C. Nart, L. O. Péres e E. L. de Sá, J. Chem. Phys. **105** , 1996.

Apêndice A.

Adicionalmente, nesta dissertação, também foi tentada a caracterização de um derivado de Poliuretano. Foram investigadas as características elétricas que foram comparadas com o Poli-p-(fenileno-vinileno) (PPV). Foi usado como solvente o clorofórmio e a concentração 2,5 mg/ml e o método de deposição utilizado foi a deposição por centrifugação para a preparação do sanduíche Metal/Polímero/Metal.

Também foram obtidos gráficos de corrente x tensão como foi feito para os polímeros PECPE e PPV. O polímero derivado do Poliuretano não teve boa aderência em outros metais, foram conseguidas apenas amostras com alumínio e pouquíssimas em cobre.

Com poucos gráficos e pouca variedade de metais, não há a possibilidade de analisar com convicção os resultados.

A altura de barreira encontrada na interface, utilizando os gráficos de $I(V)$ pode ser calculada com o método desenvolvido por Koehler e Hümmelgen descritos na referência [34]. Com este valor de ϕ e a função trabalho dos eletrodos pode-se calcular a eletroafinidade do polímero, como já foi mencionado, através do método desenvolvido por L. S. Roman et.al., como descrito na referência [39] (ver introdução).

Os resultados encontrados neste polímero não são suficientes para afirmar qual é o mecanismo que controla o transporte de carga.

Poliuretano (PU) com base de TDI (Diisocianato de Tolueno) e Trans, Trans (1.4 Bis[2-(3,5-dimetoxi-4-hidroxifenil) Vinil] benzeno).

O polímero derivado do Poliuretano foi cedido pelo Prof. Marcelo Aguiar do Departamento de Química da UFPR. O objetivo principal deste trabalho foi caracterizá-lo eletricamente, para ver a possibilidade da construção de dispositivos optoeletrônicos com esse polímero, pois a sua emissão também está na faixa da cor azul.

Nas figuras abaixo é possível ver a estrutura química do polímero derivado do Poliuretano, e o espectro de absorção .

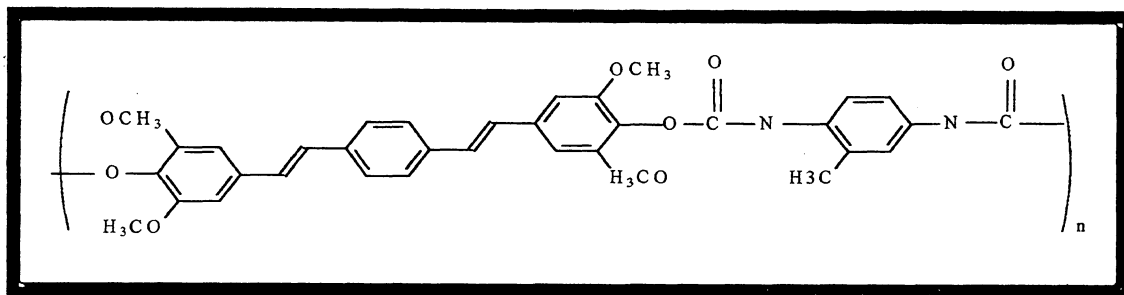


Figura A.1 – Estrutura do polímero Poliuretano (PU) com base de TDI (Diisocianato de Tolueno) e Trans, Trans (1,4 Bis[2-(3,5-dimetoxi-4-hidroxifenil) Vinil] benzeno).

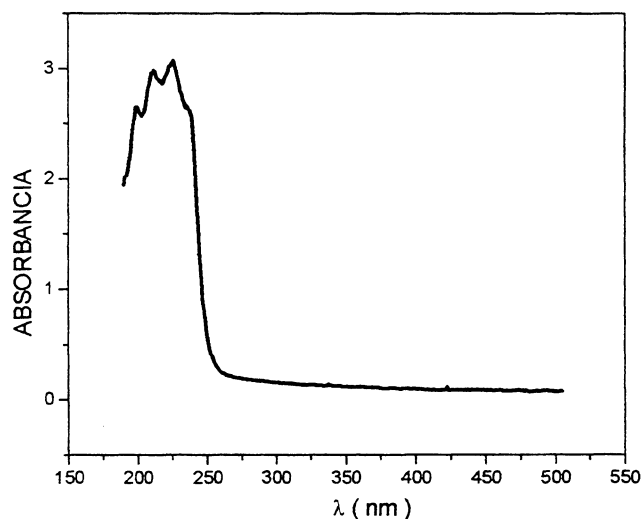


Figura A.2- Espectro de absorção do polímero Poliuretano (PU) com base de TDI (Diisocianato de Tolueno) e Trans, Trans (1,4 Bis[2-(3,5-dimetoxi-4-hidroxifenil) Vinil] benzeno).

Os resultados analisados, foram obtidos dos gráficos de $I(V)$ para dispositivos no formato Alumínio/Polímero/Alumínio, aonde foi verificado a mesma característica repetidamente. As medidas de $I(V)$ mostram o comportamento do dispositivo.

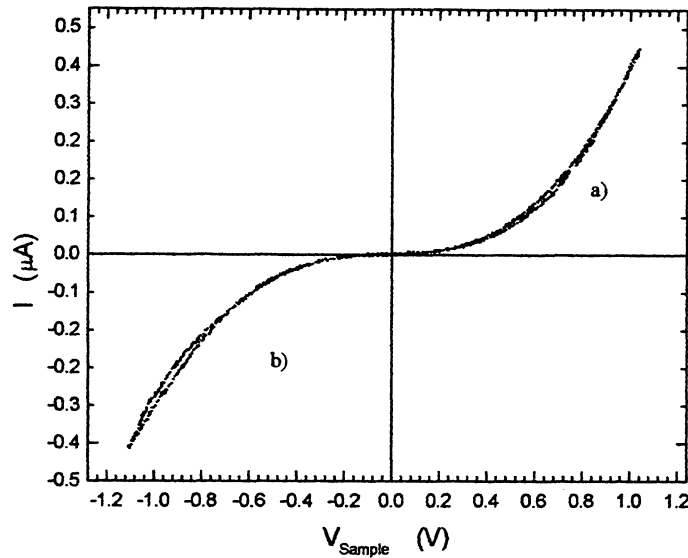


Fig. A.3 - Curva característica $I(V)$ aonde $V_{amostra} = V_{Al} - V_{Al}^{aterrado}$, para um dispositivos Al/ Derivado do Poliuretano/ Al, com um filme de espessura 120 ± 36 nm.

Após analisar o gráfico $\ln [I \cdot V^2](V^{-1})$, pode-se observar o comportamento de tunelamento. Também é analisado o gráfico de $I(V)$, para identificar se há o comportamento de carga espacial, ambas estão sendo mostradas na figura A.4 e figura A.5.

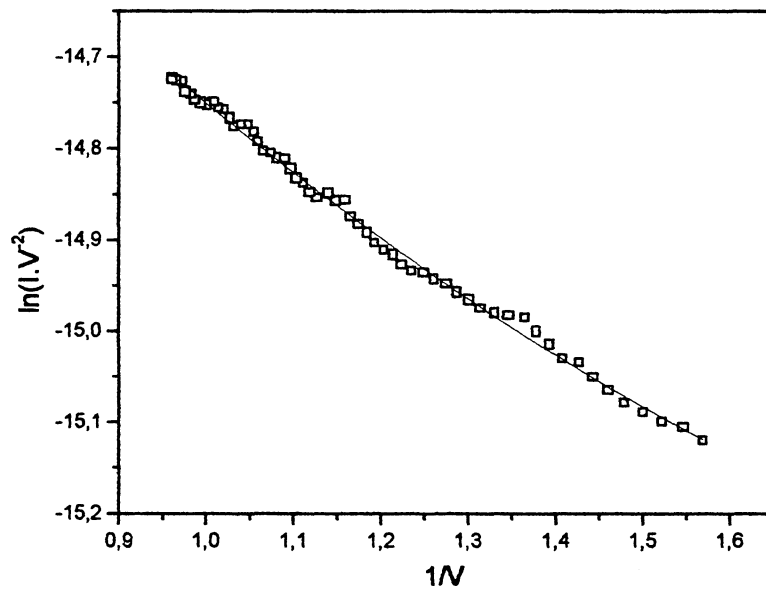


Figura A.4 - Gráfico obtido através do Fowler-Nordheim dos dados do gráfico A.3, na curva a), com tensão progressivamente crescente de um dispositivos Al/ Derivado do Poliuretano/ Al, com um filme de espessura 120 ± 36 nm .

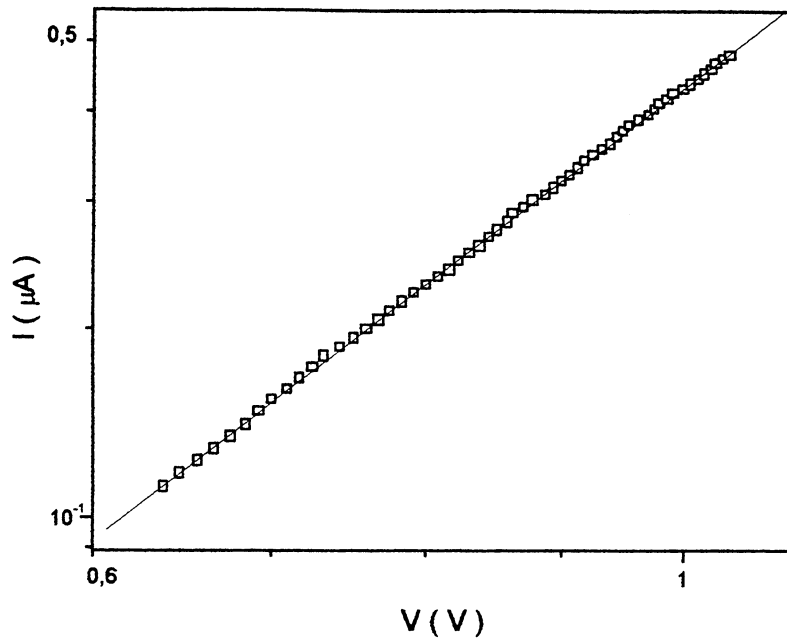


Figura A.5 - Curva característica $\log I(\log V)$ para um dispositivos Al/ Derivado do Poliuretano/ Al, aonde $V_{amostra} = V_{Al} - V_{Al}^{aterrado}$, com um filme de espessura 120 ± 36 nm. Os quadrados correspondem a dados experimentais, a linha contínua em vermelho, é o ajuste linear. A corrente versus tensão que está crescendo progressivamente, e a derivada $(\frac{\partial \log I}{\partial \log V})$ do gráfico é igual a 2,8.

No gráfico a seguir apresenta-se a curva $I(V)$ do dispositivo Cu/Polímero/Sb, para o qual foi possível obter apenas duas amostras. Infelizmente com este número de gráficos, não pode-se afirmar o que está acontecendo, pois são necessários dispositivos com espessuras variadas para verificar se o comportamento é reprodutível.

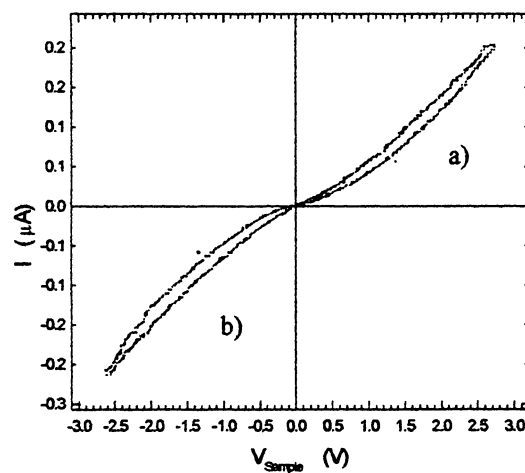


Figura A.6 - Curva característica $I(V)$ aonde $V_{amostra} = V_{Sb} - V_{Cu}^{aterrado}$ para um dispositivo Cu/ Derivado do Poliuretano/ Sb, com um filme de espessura 134 ± 26 nm.

É possível analisar o gráfico de $I(V)$, para identificar se há o comportamento de carga espacial que está sendo mostrado na figura A.5.

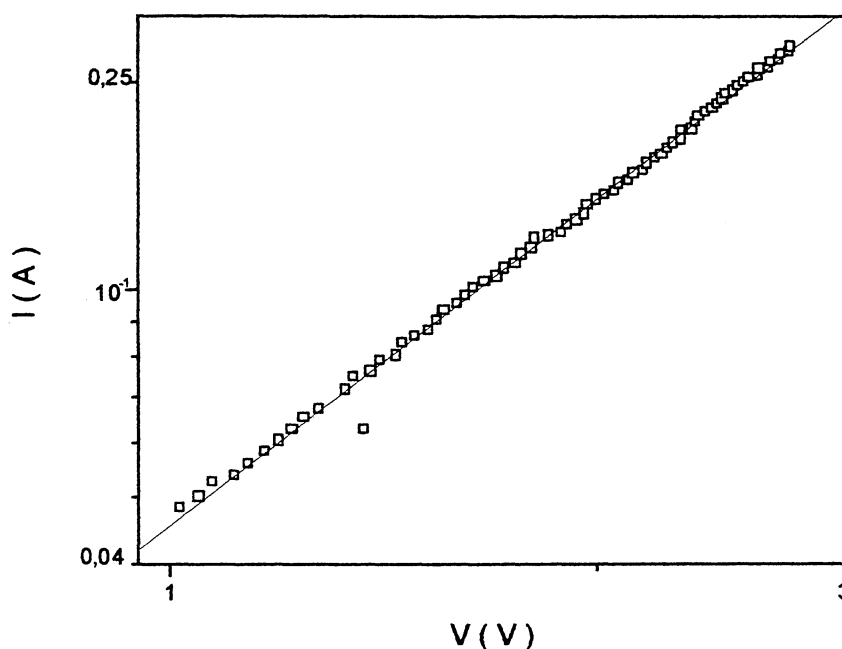


Figura A.7 - Característica $I(V)$ dos pontos da curva (a), para um dispositivos Cu/ Derivado do Poliuretano/ Sb, com um filme de espessura 134 ± 26 nm. Os quadrados correspondem a dados experimentais e a linha contínua em vermelho, é o ajuste linear. A corrente versus tensão que está crescendo progressivamente, e a

$$\text{derivada } \left(\frac{\partial \log I}{\partial \log V} \right) \text{ do gráfico é igual a } 1,6.$$

No início, desconfiava-se de um problema de concentração polimérica, pois a baixas concentrações, os filmes ficavam muito finos e as vezes nem formavam-se sobre o substrato.

Nas várias concentrações utilizadas, a que melhor forneceu informações, isto é, melhor qualidade de filme, foi 2,5 mg/ml. As soluções do polímero derivado de Poliuretano foram feitas em clorofórmio. Foram utilizados outros solventes, como por exemplo Tolueno, mas o filme não ficava uniforme e o alumínio na presença deste, oxidava rapidamente.

Foram feitas outras análises para verificar o comportamento da carga no polímero. A figura abaixo, apresenta dados de $J(E)$, aonde J é a densidade de corrente elétrica e E é o campo elétrico, aonde $E = V/d$, d é a espessura do polímero.

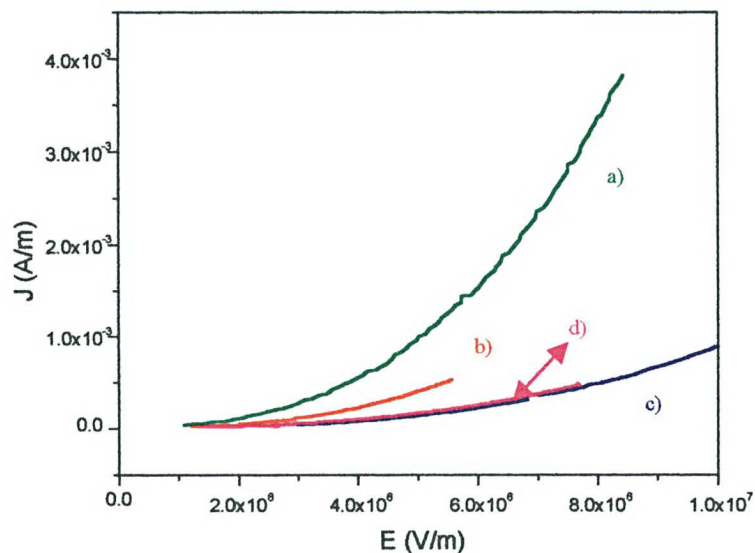


Figura A.8 – Densidade de corrente x campo elétrico da interface Al/polímero/Al .

a) Concentração 2,5 mg/ml com $d=100\text{nm}$, b) Concentração 2,5 mg/ml com $d=79,3\text{nm}$, c) Concentração 2,5mg/ml com $d=60\text{nm}$, e d) Concentração 10mg/ml com $d=1400\text{nm}$.

Através dos poucos resultados conseguidos, foi concluído que a dependência $I(V)$ presente neste trabalho não permite identificar o mecanismo limitante do transporte de carga, por causa da instabilidade do polímero e a péssima aderência com os metais. Não houve a possibilidade de verificar um modelo teórico com que a injeção ou transporte de carga na interface fosse descrita e caracterizada, pois não foi obtido um número de dados suficiente para tal análise.

Alguns aspectos indicam que o transporte é limitado pela interface eletrodo/polímero, como obter gráficos $\ln[I/V^2](V^{-1})$ que possibilita o cálculo da altura de barreira. Há outros aspectos que sugerem o mecanismo de carga espacial, como os gráficos $\log I (\log V)$, que apresentam sua derivada próximo de 2,0. A maior dúvida decorre de não se ter conseguido produzir as amostras com eletrodos de diferentes funções trabalho, para verificar os mecanismos.

Nos dispositivos de Al/Polímero/Al obteve-se dados em aparente contradição, como já foi visto nos gráficos A.4 (Fowler-Nordheim) e A.8 ($J(E)$).

Do gráfico feito assumindo a validade do mecanismo de Fowler-Nordheim, foi obtida uma altura de barreira de aproximadamente 0,14 eV para a interface Al/polímero, mas há dúvidas em relação a este valor, pois o valor é baixo comparado ao valor que se

encontra na literatura. Existe uma grande possibilidade de ser uma altura de barreira para o óxido formado pela degradação do alumínio [39].

Infelizmente aconteceram muitas dificuldades experimentais. A aplicação dos modelos teóricos, impossibilitou confirmar as características elétricas do polímero Poliuretano (PU) com base de TDI (Diisocianato de Tolueno) e Trans, Trans (1,4 Bis[2-(3,5-dimetoxi-4-hidroxifenil) Vinil] benzeno).

Agradecimentos

À Deus, por permitir e me dar chances, saúde, alegrias na vida.

Ao Prof. Dr. Ivo A. Hümmelgen pela orientação, apoio, paciência e dedicação sem os quais este trabalho não seria possível.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Ao Joaquim R. de Lima pelo apoio, ajuda e valorosas discussões que esclareceram muitos problemas.

Ao meu Amigo Marlus Koehler, que me ensinou muito sobre as teorias que descrevem o comportamento das amostras e discussões essenciais para a conclusão deste trabalho. Pela dedicação e amizade.

A Prof. Dr. Débora Gonçalves pela confecção das amostras feitas pela técnica de LB.

À minha Amiga Laura O. Peres e Prof. F. Nart, pela confecção do PPV usado na técnica de LB. Obrigado Laura pela ajuda em S. Carlos, apoio e amizade.

À minha colega de laboratório Meire, pela confecção das amostras de TO/PECPE/Al.

Aos Professores da Pós-Graduação pelos conhecimentos adquiridos.

Ao pessoal da oficina mecânica do Departamento de Física pela confecção das peças necessárias ao trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcelo Aguiar, do Departamento de Química da UFPR, pela confecção do PECPE e do PPV na técnica de Centrifugação, e muitas discussões que auxiliaram a resolver alguns problemas. Pelas idéias que ajudaram a melhorar a minha tese.

Ao Prof. José Freire, por discussões que auxiliaram a resolver alguns problemas. Pela correção da tese na Pré-Defesa.

Aos colegas de laboratório, pela ajuda e explicações por todo este trabalho.

À minha Amiga Michelle Meruvia pelo apoio, pelos desabafos e alegrias que sua amizade me proporciona.

Aos colegas da Pós-Graduação pelos momentos divertidos.

E principalmente aos meus PAIS, aos quais eu amo muito, e que se esforçaram muito até hoje, para abrir meus caminhos. Agradeço por tudo o que me ensinaram, pelo

apoio financeiro, sentimental e psicológico, pois sem eles eu não conseguiria chegar até aqui.

À minha irmã Regiane pelo amor, ciúme e orgulho que sempre demonstrou pela minha pessoa.

A todos os amigos que estão na minha vida.

E finalmente ao meu querido esposo Marcelo, pelo carinho, compreensão, dedicação, paciência e muito amor, quando eu estava “apanhando” para terminar o meu estudo. Agradeço também a sua escolha.

9. Índice de Figuras

Pág. - Figuras

- 8- Figura 1- Exemplos de diversos polímeros conjugados.
- 9- Figura 2 – Estrutura de bandas de um polímero conjugado idealizado.
- 10- Figura 3 – Estrutura da banda eletrônica de um LED.
- 11- Figura 4 – Estrutura usual de um LED mostrando os eletrodos e a camada polimérica.
- 12- Figura 5 – Diagrama da conversão do precursor em PPV.
- 13- Figura 6 – A estrutura do polímero poli[(p-estilbenilmetoxi)-estireno].
- 15- Figura 7 – Esquema simplificado de bandas.
- 17- Figura 8 – Curva característica $n(x)$ e $E(x)$.
- 24- Figura 9 - Formato das máscaras de vaporização
- 25- Figura 10 – Aspecto final da amostra, depois de todas as deposições metálicas e polimérica.
- 26- Figura 11 – Esquema do circuito de medida do transporte de carga.
- 27- Figura 12 - Sinal fornecido pela fonte do esquema do circuito de medida.
- 28- Figura 13 – Característica do gráfico analisado pelo perfilômetro, para verificar a linha média da superfície da amostra.

29- Figura 14 - Área da amostra, na qual pode-se ver a camada polimérica com um risco, cuja a profundidade é medida pelo perfilômetro, fornecendo um valor próximo da espessura do filme.

29- Figura 15 - Área da amostra, na qual o perfilômetro mede a profundidade do risco fornecendo um valor próximo da espessura do filme. A medida é a altura do vale, em relação ao ponto R de referência.

30- Figura 16 – Fotografias de um contato degradado (a) e não degradado (b) do dispositivo Al/PECPE/Al imediatamente após ser realizada a medida elétrica.

32- Figura 17 – Curva característica $I(V)$ aonde $V_{amostra} = V_{Al} - V_{Al}^{aterrado}$ de um dispositivo Al/PECPE/Al, com um filme de espessura 63 ± 13 nm.

32- Figura 18 – Característica $\log I(\log V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 17, aonde $V = V_{Al} - V_{Al}^{aterrado}$ de um dispositivo Al/PECPE/Al, com um filme de espessura 63 ± 13 nm.

33- Figura 19 - Curva $\log I(\log V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 17, aonde a tensão é progressivamente decrescente em um dispositivo Al/PECPE/Al, com um filme de espessura 63 ± 13 nm.

34- Figura 20 – Característica $I(V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 17, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo Al/PECPE/Al, com um filme de espessura 63 ± 13 nm.

35- Figura 21– Curva característica $I(V)$ aonde $V_{amostra} = V_{Al} - V_{Au}^{aterrado}$ de um dispositivo Au/PECPE/Al, com um filme de espessura 173 ± 53 nm.

35- Figura 22 – Característica $\log I(\log V)$ da curva dos pontos (a) da Fig. 21, aonde $V = V_{Al} - V_{Au}^{aterrado}$ de um dispositivo Au/PECPE/Al, com um filme de espessura 173 ± 53 nm.

36- Figura 23 – Característica $\log I(\log V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 21, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo Au/PECPE/Al, com um filme de espessura 173 ± 53 nm.

36- Figura 24 – Característica $I(V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 21, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo Au/PECPE/Al, com um filme de espessura 173 ± 53 nm.

37- Figura 25 – Curva característica $I(V)$ aonde $V_{amostra} = V_{Al} - V_{TO}^{aterrado}$ de um dispositivo TO/PECPE/Al, com um filme de espessura 118 ± 22 nm.

37- Figura 26 – Característica $\log I(\log V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 25, aonde $V = V_{Al} - V_{TO}^{aterrado}$ de um dispositivo TO/PECPE/Al, com um filme de espessura 118 ± 22 nm.

38- Figura 27 – Característica $\log I(\log V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 25, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo TO/PECPE/Al, com um filme de espessura 118 ± 22 nm.

38- Figura 28 – Característica $\log I(\log V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 25, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo TO/PECPE/Al, com um filme de espessura 118 ± 22 nm.

39- Figura 29 – Curva característica $I(V)$ aonde $V_{amostra} = V_{Al} - V_{Cr}^{aterrado}$ de um dispositivo Cr/PECPE/Al, com um filme de espessura $84,4 \pm 38$ nm.

39- Figura 30 – Característica $\log I(\log V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 29, aonde $V = V_{Al} - V_{Cr}^{aterrado}$ de um dispositivo Cr/PECPE/Al, com um filme de espessura $84,4 \pm 38$ nm.

40- Figura 31 – Característica $\log I$ ($\log V$) dos pontos da curva (a) da Fig. 29, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo Cr/PECPE/Al, com um filme de espessura $84,4 \pm 38$ nm.

40- Figura 32 - Característica $I(V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 29, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo Cr/PECPE/Al, com um filme de espessura 118 ± 22 nm.

41- Figura 33 – Curva característica $I(V)$ aonde $V_{amostra} = V_{Al} - V_{Cr}^{aterrado}$ de um dispositivo Cr/ PECPE/ Al, com um filme de espessura $55,3 \pm 37$ nm, em temperatura próxima a 95K.

41- Figura 34 – Característica $I(V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 33, aonde $V = V_{Al} - V_{Cr}^{aterrado}$ de um dispositivo Cr/PECPE/Al, com um filme de espessura $55,3 \pm 37$ nm, na temperatura de 95K.

42- Figura 35 – Característica $\log I$ ($\log V$) dos pontos da curva (a) da Fig. 33, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo Cr/PECPE/Al, com um filme de espessura $55,3 \pm 37$ nm, na temperatura de 95K.

42- Figura 36 - Característica $I(V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 33, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo Cr/PECPE/Al, com um filme de espessura $55,3 \pm 37$ nm.

45- Figura 37- Característica de $J(d)$ com $V_{amostra} = V_{Al} - V_{TO}^{aterrado}$ da estrutura TO/PPV/Al, com a técnica de deposição de centrifugação.

45- Figura 38 - Característica de $J(d)$ com $V_{amostra} = V_{Al} - V_{Al}^{aterrado}$ da estrutura Al/ PPV/ Al, com a técnica de deposição de centrifugação.

46- Figura 39 – Curva característica $I(V)$ aonde $V_{amostra} = V_{Al} - V_{Al}^{aterrado}$ de um dispositivo Al/PPV/Al, com um filme de espessura $43,1 \pm 3$ nm, com 40 camadas de PPV.

47- Figura 40 – Característica $\log I(\log V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 39, aonde $V = V_{Al} - V_{Al}^{aterrado}$ de um dispositivo Al/PPV/Al, com um filme de espessura $43,1 \pm 3$ nm, com 40 camadas de PPV.

47- Figura 41 – Característica $\log I(\log V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 39, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo Al/PPV/Al, com um filme de espessura $43,1 \pm 3$ nm, com 40 camadas de PPV.

48- Figura 42 - Característica $I(V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 39, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo Al/PPV/Al, com um filme de espessura $43,1 \pm 3$ nm, com 40 camadas de PPV.

48- Figura 43 – Curva característica $I(V)$ aonde $V_{amostra} = V_{Al} - V_{Cr}^{aterrado}$ de um dispositivo Cr/PPV/Al, com um filme de espessura $16,8 \pm 3,5$ nm, com 20 camadas de PPV.

49- Figura 44 – Característica $\log I(\log V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 43, aonde $V = V_{Al} - V_{Cr}^{aterrado}$ de um dispositivo Cr/PPV/Al, com um filme de espessura $16,8 \pm 3,5$ nm, com 20 camadas de PPV.

49- Figura 45 — Característica $\log I(\log V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 43, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo Al/PPV/Al, com um filme de espessura $16,8 \pm 3,5$ nm, com 20 camadas de PPV.

50- Figura 46 – Característica $\log I(\log V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 43, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo Cr/PPV/Al, com um filme de espessura $16,8 \pm 3,5$ nm, com 20 camadas de PPV.

50- Figura 47 – Curva característica $I(V)$ aonde $V_{amostra} = V_{Al} - V_{Cr}^{aterrado}$ de um dispositivo Cr/PPV/Al, com um filme de espessura $38,6 \pm 18$ nm.

51- Figura 48 – Característica $\log I(\log V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 47, aonde $V_{amostra} = V_{Al} - V_{Cr}^{aterrado}$ de um dispositivo Cr/PPV/Al, com um filme de espessura $38,6 \pm 18$ nm.

51- Figura 49 – Característica $\log I(\log V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 47, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo Cr/PPV/Al, com um filme de espessura $38,6 \pm 18$ nm.

52- Figura 50 – Característica $\ln[I/V^2](I/V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 47, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo Cr/PPV/Al, com um filme de espessura $38,6 \pm 18$ nm.

52- Figura 51 – Curva característica $I(V)$ aonde $V_{amostra} = V_{Al} - V_{Cr}^{aterrado}$ de um dispositivo Cr/PPV/Al, com um filme de espessura $40 \pm 10,3$ nm.

53- Figura 52 – Característica $\log I(\log V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 51, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo Cr/PPV/Al, com um filme de espessura $40 \pm 10,3$ nm.

53- Figura 53 – Característica $I(V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 51, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo Cr/PPV/Al, com um filme de espessura $40 \pm 10,3$ nm.

54- Figura 54 – Curva característica $I(V)$ aonde $V_{amostra} = V_{Al} - V_{Au}^{aterrado}$ de um dispositivo Au/PPV/Al, com um filme de espessura 138 ± 22 nm.

54- Figura 55 – Característica $\log I(\log V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 54, aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo Au/PPV/Al, com um filme de espessura 138 ± 22 nm.

55- Figura 56 – Característica $I(V)$ dos pontos da curva (a) da Fig. 54 , aonde a tensão é progressivamente decrescente de um dispositivo Au/PPV/Al, com um filme de espessura 138 ± 22 nm.

57- Figura 57- Característica de $J(d)$ com $V_{amostra} = V_{Al} - V_{Cr}^{aterrado}$, com estrutura Cr/ PPV/ Al, com a técnica de deposição de centrifugação.

58- Figura 58 – Característica $I(V)$ do dispositivo Al/ PECPE/ Al, de um contato que não degradou (a) e degradou (b) durante a medida elétrica.

60- Figura 59 – Esquema simplificado para a injeção de portadores aonde existe uma diferença de potencial entre um eletrodo e outro

63- Figura 60 – Característica $I(V)$ do dispositivo Cr/ PECPE/ Al, em temperatura ambiente.

63- Figura 61 – Característica $I(V)$ do mesmo dispositivo Cr/ PECPE/ Al, em baixa temperatura, 94.6K.

65- Figura 62 – Esquema da idéia básica da técnica de deposição por LB.

66- Figura 63 – Aspecto final da amostra depois de todas as imersões programadas pelo computador.

10. Índice de Tabelas

33- Tabela 1 – Valores das funções trabalhos dos metais utilizados na confecção dos dispositivos.

44- Tabela 2 – Tabela dos valores das mobilidades efetivas com suas espessuras e formato. Filmes de PECPE preparados pela técnica de deposição centrifugação.

56- Tabela 3 – Valores das mobilidades efetivas das amostras feitas pela técnica de LB.

56- Tabela 4 – Valores das mobilidades efetivas das amostras feitas pela técnica de centrifugação.

65- Tabela 5 – Valores de espessuras, números de camadas poliméricas e estruturas de amostras produzidas pela técnica de deposição LB.

70- Tabela 6 – Valores das mobilidades efetivas médias das estruturas Metal/Polímero/Metal, nas técnicas de deposição LB e centrifugação.